АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXII

ВЫПУСК 7 ИЮЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1958

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №7

НОВЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

6—7 мая 1958 г. состоялся Пленум ЦК КПСС, на котором по докладу тов. Н. С. Хрущева было принято постановление «Об ускорении развития химической промышленности и особенно производства синтетических материалов и изделий из них для удовлетворения потребностей населения и нужд народного хозяйства». Постановление предусматривает крутой подъем многих отраслей химической промышленности и в особенности промышленности полимерных материалов. Достаточно сказать, что к концу 1965 г. производство искусственных и синтетических волокон должно возрасти, по сравнению с 1957 годом в 4,6 раза, пластических масс и синтетических волокон — в 8 раз, синтетического каучука в 3,4 раза.

Такое мощное развитие промышленности требует соответствующего развертывания научно-исследовательских работ в том числе и по проблемам физической химии. Перед физико-химиками стоят обширные и важные задачи развития исследований, которые обеспечили бы организацию новых и совершенствование уже применяемых процессов.

Промышленность полимерных материалов по перспективным планам развития будет основываться, главным образом, на использовании нефти, естественных и промышленных газов. Это сырье должно перерабатываться с максимальным выходом ценных продуктов и, в особенности, с получением разнообразных мономеров высокой чистоты, таких, как, бутадиен, изопрен, этилен, пропилен и т. д. А это значит, что в распоряжении технологов должны быть тщательно разработаны теории каталитических процессов для широких интервалов температур и давлений, а также с разнообразными приемами разделения и очистки продуктов реакции. Другими словами, вопросы кинетики и катализа должны получить новое интенсивное развитие в исследованиях физико-химиков.

Переход от мономеров к полимерным веществам осуществляется через реакции полимеризации и конденсации. И если процессы конденсации и радикальной полимеризации уже нашли достаточное развитие и освещение, то этого нельзя сказать о каталитической полимеризации, которая в последнее время привлекает особое внимание, так как именно этим путем удается получить особо ценные материалы (изотактический полиизопрен, близкий по свойствам к натуральному каучуку, высокопрочный и теплостойкий полистирол и т. д.). Проблема катализа применительно к процессам полимеризации должна решаться не только как проблема ускорения реакции, но и как проблема проведения направленных процессов, обеспечивающих получение молекул с заданной структурой, характеризуемой весьма тонкими структурными особенностями (*цис-транс-изомерия*, строгая последовательность чередования отдельных атомных группировок и т. д.).

В свете указанных технических задач большое значение приобретают исследования закономерностей топохимических реакций.

Среди способов возбуждения полимеризационных процессов в последнее время привлекают внимание действия ядерных излучений. Весьма определенно выявляются перспективы применения γ-излучений для целей структурирования (вулканизации) и модификации полимеров. С другой стороны, в ряде случаев активные излучения вызывают нежелательные изменения в полимерах. Вот почему весь комплекс вопросов радиацион-

ной химии представляет несомненный интерес с точки зрения развития физической химии синтетических и натуральных полимеров.

Значительная часть высокомолекулярных соединений при переработке в технические материалы и изделия подвергается химическим превращениям. Динамика и статика химических реакций высокомолекулярных соединений обладает целым рядом особенностей, не свойственных реакциям низкомолекулярных веществ. Эти особенности связаны, прежде всего с полифункциональностью полимерных веществ и ограниченной подвижностью их кинетических отдельностей. До настоящего времени эта область физической химии разрабатывалась мало и ждет своих исследователей. Особый интерес представляют химические превращения полимеров, вызываемые действием механических сил. Образование свободных радикалов при разрыве молекул при сдвиговых напряжениях — явление неизвестное классической химии низкомолекулярных веществ — имеет большое значение при переработке и эксплуатации полимеров. Оно лежит в основе пластикации и утомления полимеров и может быть применено для их модификации путем наращивания к полимерным радикалам веществ с различными функциональными группировками и полимерных цепей ионого состава (блок- и графтополимеризации). На наших глазах зародилась и развивается новая область — механохимия, как область химических реакций, активируемых механическими воздействиями на валентные связи. Другая область механохимии — это область процессов трансформации механической энергии в химическую (и обратно) путем деформации и структурных изменений полифункциональных линейных молекул. Изучение подобных процессов вводит физико-химиков в область важнейших технических и биологических проблем.

Подавляющее большинство химических превращений полимеров, имеющих техническое значение, протекает в твердой фазе. В связи с этим особое значение приобретают физические методы исследований реакций; спектроскопия, парамагнитный резонанс, рентгеноскопия, методы наблюдения за фазовыми переходами и т. д. Перед физико-химиками, таким образом, стоят важные задачи разработки и совершенствования приемов исследований реакций с высокомолекулярными веществами.

Большое значение имеет хотя бы приблизительное значение термодинамических характеристик (теплоты образования, энтропии) отдельных классов, которое дает возможность рассчитать направление и предел протекания различных химических реакций и предвидеть химическое поведение мономеров. Эта область химической термодинамики почти не представлена, и у нас предстоит работа по важным для теории и практики исследованиям.

В решениях майского Пленума содержится прямое указание на необходимость мобилизации сил работников научно-исследовательских институтов «на разработку новых передовых технологических процессов, на решение крупных научно-технических проблем и изысканий наиболее эффективных методов и путей получения новых химических продуктов. Ускоренное развитие химической промышленности должно стать всенародным делом». Не подлежит сомнению, что советские физико-химики примут самое активное участие в выполнении майского Пленума.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 7

КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ОРИЕНТАЦИИ И СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИТОВ ЭЛЕКТРОДА

III. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ОЛОВЕ

В. Н. Никулин

При исследовании электродных процессов наиболее распространенным является метод построения поляризационных кривых. Однако при изучении реакции катодного восстановления кислорода обычный путь их построения имеет существенный недостаток. Объясняется это тем, что фиксируемая сила тока в большинстве случаев относится к ряду процессов, одновременно протекающих на электроде. В этом случае рекомендуется косвенный путь построения поляризационных кривых, который был предложен Вагнером и Траудом [1] и применен к изучению катодного восстановления кислорода Делахеем [2, 3].

Целью настоящего исследования является выяснение зависимости электродных процессов катодного восстановления кислорода от структуры и кристаллографической характеристики электродов олова. В основу проведения опытов положена методика, предложенная Делахеем.

Экспериментальная часть

Для проведения опытов были приготовлены поликристаллические и монокристаллические электроды. Методика приготовления электродов описана ранее [4—6]. Все опыты проводились на установке, схема которой показана на рис. 1.

Электролитическая ячейка состояла из трех стеклянных сосудов: катодного, промежуточного и анодного. В катодный сосуд помещался испытуемый электрод на стеклянном держателе. В качестве электрода сравнения служил хлоросеребряный электрод, капилляр которого прижимался к поверхности испытуемого электрода. На дно сосуда наливалось отмеренное количество ртути, которая выполняла роль подкладки для магнитной мешалки и одновременно служила анодом при полярографических измерениях. В качестве анода служила платиновая пластинка размером 4 × 1,5 *см*. Все части электролизера соединялись в одну цепь при помощи двух соляных мостиков.

Электролизер помещался в термостат, температура которого поддерживалась при 25° С с точностью до 0,2—0,3°. Для перемешивания раствора применялась магнитная мешалка, вращавшаяся со скоростью 160 *об/мин*. Потенциал испытуемого электрода измерялся при помощи потенциометра и зеркального гальванометра типа ГЗС. Полярографические измерения производились на полярографе системы Гейровского (большая модель).

Для определения количества электричества, прошедшего через электролит, последовательно с электролизером включался серебряный титрационный микрокулонометр Кистяковского. Количество серебра, перешедшее в раствор, определялось полярографически при помощи вращающегося платинового микроэлектрода. В качестве электролита применялся фосфатно-щелочной буфер с pH 6,9. Все растворы готовились из перекристаллизованных реактивов марки х. ч. на бидистиллированной воде. Ртуть, применяемая в опытах, кроме обычной очистки, подвергалась двукратной перегонке в вакууме. Для подавления кислородного максимума в раствор электролита добавлялись две капли спиртового раствора метилового красного [7].

Начальное количество кислорода, растворенное в электролите, определялось по методу Винклера. Среднее значение количества растворенного кислорода, установленное рядом определений, во всех опытах принималось равным 10,2 *мг/л*. Для точного отсчета высоты полярографической волны из предварительных опытов устанавливалось положение нулевой линии. Соотношение между высотой волны и начальной концентрацией кислорода устанавливалось для каждого значения потенциала.

Опыты проводились в следующем порядке. Катодное и анодное отделения заполнялись буферным раствором, промежуточный сосуд заливался насыщенным раствором

KNO_3. В специальный шлиф вставлялся ртутный капельный электрод, и тут же снималась полярограмма для определения начальной концентрации растворенного кислорода. Затем пускалась в работу магнитная мешалка, и испытуемый электрод поляризовался от внешнего источника постоянного тока до заданного потенциала, постоянство

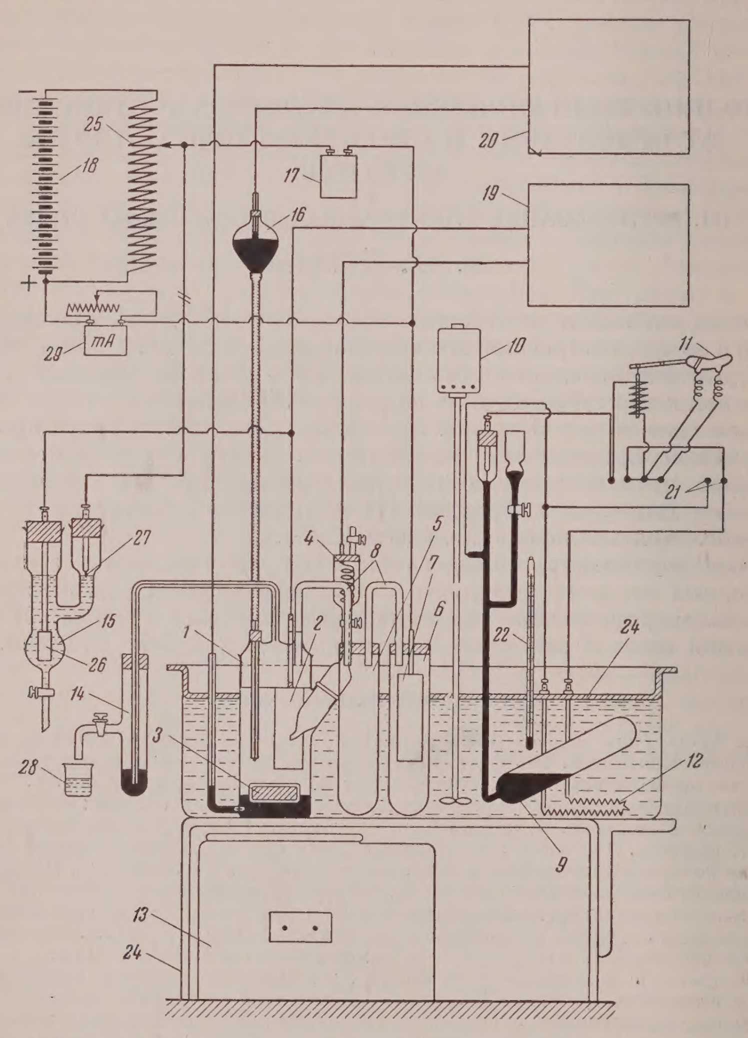


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: *1* — сосуд для испытуемого электрода; *2* — испытуемый электрод; *3* — магнит в стеклянной ампуле; *4* — хлоросеребряный электрод; *5* — промежуточный сосуд с раствором KNO_3; *6* — анодный сосуд; *7* — платиновый сосуд; *8* — агаровый ключ; *9* — толуоловый терморегулятор; *10* — мешалка для термостатов; *11* — реле, *12* — нагреватель термостата; *13* — магнитный привод; *14* — ртутный затвор; *15* — микронулонометр; *16* — резервуар с ртутью; *17* — вольтметр; *18* — источник постоянного тока; *19* — потенциометр; *20* — полярограф; *21* — сеть переменного тока; *22* — термометр; *23* — подставка для термостата; *24* — крышка термостата; *25* — реостат; *26* и *27* — серебряный и платиновый электроды кулонометра; *28* — стаканчик для вытекающей жидкости; *29* — миллиамперметр

потенциала в течение опыта регулировалось ручным способом. Через каждые 10 мин. мешалка и поляризующий ток выключались, и производилось снятие полярограммы. Обычно снималась не вся полярограмма, а фиксировалась лишь одна точка для первой и второй волны при соответствующих потенциалах, значение которых устанавливалось предварительно. Таким образом получались данные по изменению концентрации растворенного кислорода и перекиси водорода с течением времени.

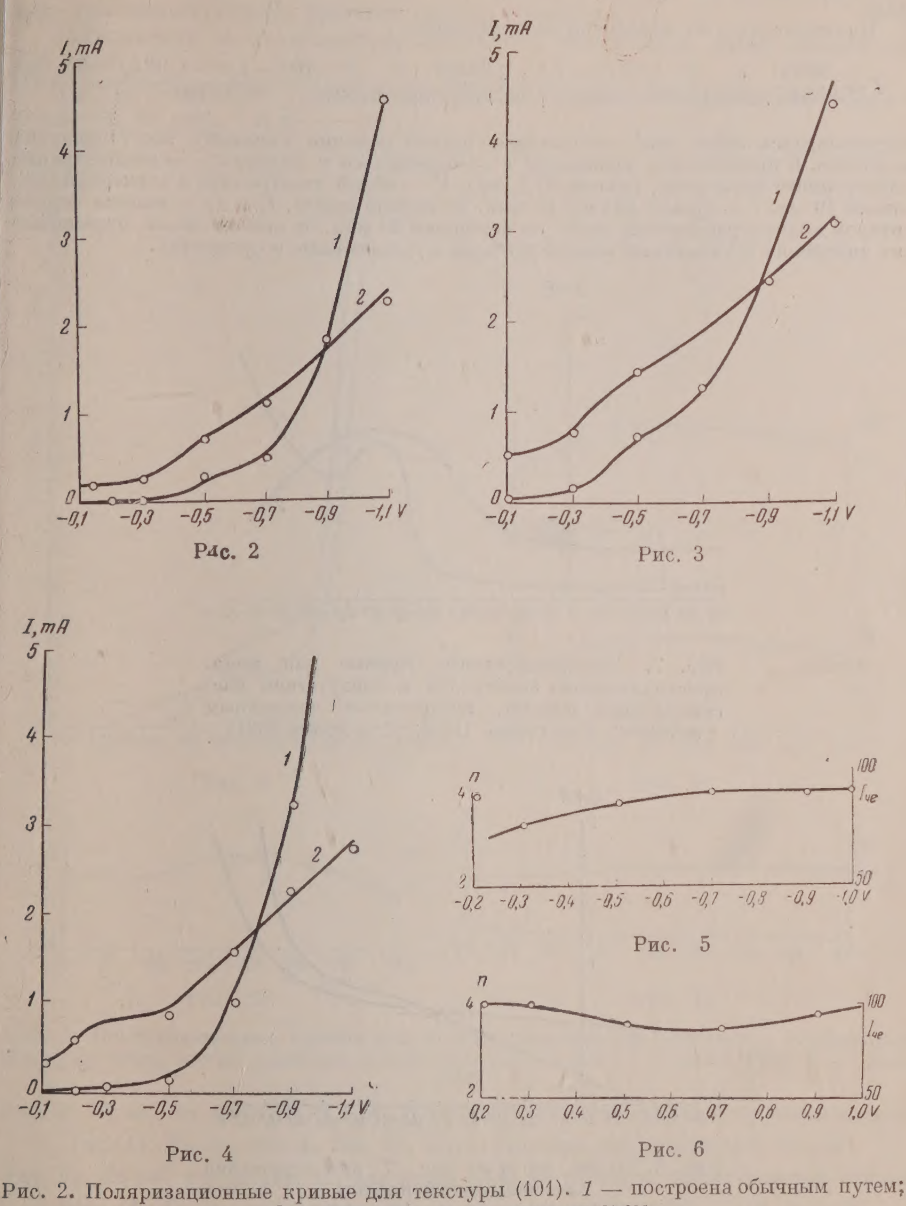


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 4

Рис. 5

Рис. 6

Рис. 2. Поляризационные кривые для текстуры (101). *1* — построена обычным путем; *2* — построена косвенным методом

Рис. 3. То же, что и на рис. 2, для текстуры (211)

Рис. 4. То же, что и на рис. 2 и 3; для электрода без текстуры

Рис. 5. Зависимость общего числа электронов, участвующих одновременно в реакции, от величины потенциала электрода и доля четырехэлектронного процесса от общей величины тока восстановления кислорода, для текстуры (101)

Рис. 6. То же, что на рис. 5, для электрода без текстуры

Аналогичные опыты проводились для каждого значения поляризационного потенциала.

На основании этих измерений по уравнению:

$$I = 2\frac{96500}{60t}\frac{c}{32000}\frac{V}{1000}\frac{1{,}18(I_2 - I_1)}{100} + 4\frac{96500}{60t}\frac{c}{32000}\frac{V}{1000}\frac{(100 - I_1) - 1{,}18(I_2 - I_1)}{100} \quad (1)$$

подсчитывалась сила тока, отвечающая только реакции катодного восстановления кислорода. В приведенном уравнении I — выражается в амперах, c — концентрация растворенного кислорода, равная 10,2 *мг/л*, V — объем электролита в электролизере, равный 40 *мл*, t — время, равное 10 мин. от начала опыта, I_1 и I_2 — высоты первой и второй полярографических волн по истечении 10 мин. от начала опыта, отнесенные к их значениям в начальный момент времени и выраженные в процентах.

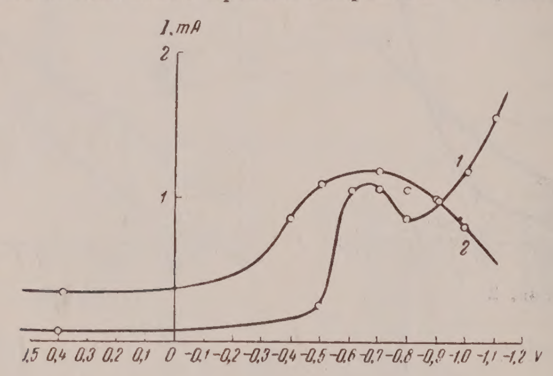


Рис. 7. Поляризационные кривые для монокристаллических электродов в присутствии пассивирующей пленки, построенные косвенным методом: *1* — грань (110); *2* — грань (001)

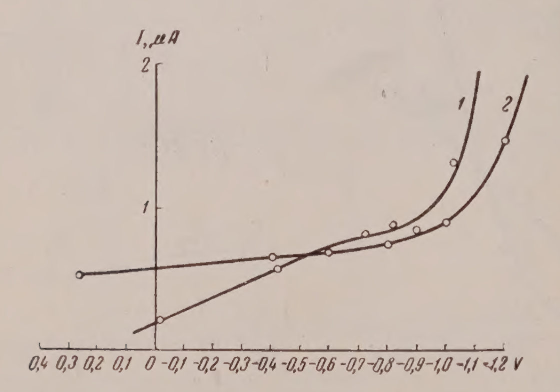


Рис. 8. То же, что и на рис. 7 при отсутствии пассивирующей пленки

Значения I, нанесенные на график относительно заданных значений потенциала, дают поляризационную кривую, относящуюся исключительно к реакции катодного восстановления кислорода. Для поликристаллических электродов такие поляризационные кривые приведены на рис. 2—4.

Наряду с поляризационными кривыми, построенными косвенным методом, на тех же рисунках показаны условные поляризационные кривые, построенные обычным путем. Кроме того, по уравнению:

$$n = 2 + 2\,\frac{(100 - I_1) - 1{,}18(I_2 - I_1)}{100 - I_1}, \quad (2)$$

было подсчитано число электронов n, одновременно участвующих в реакции; уравнения (1) и (2) взяты из работы Делахеем [2].

Зависимость n от величины заданного потенциала представлена на рис. 5—6.

Поляризационные кривые для монокристаллических электродов показаны на рис. 7 и 8.

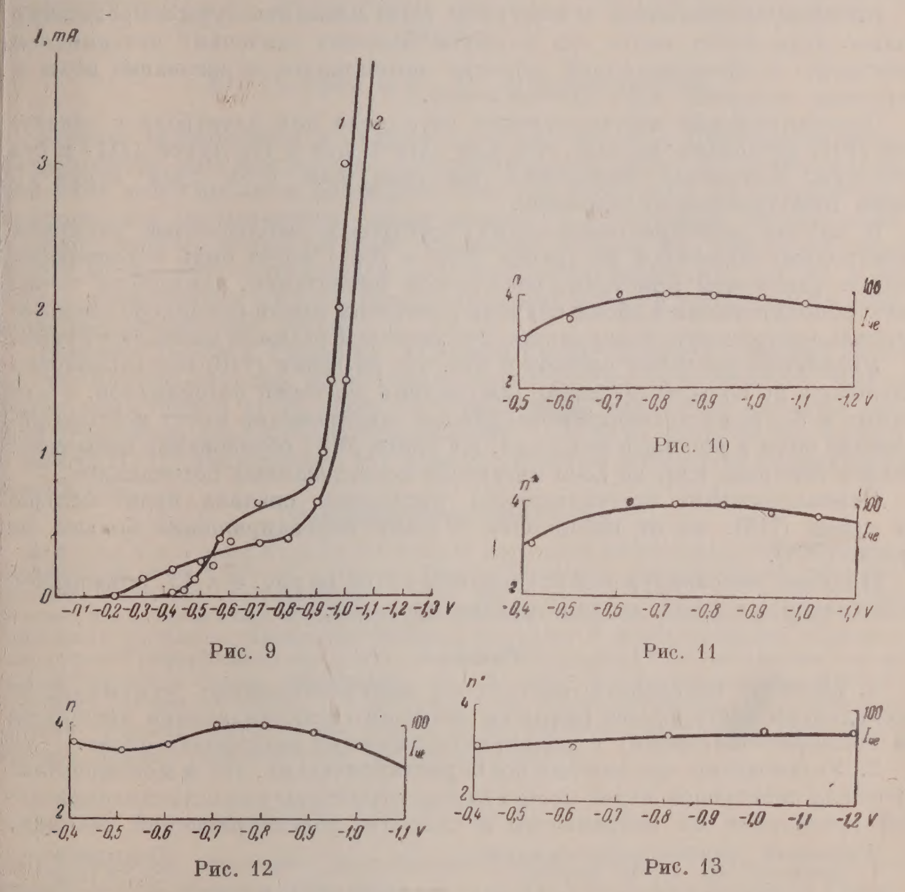


Рис. 9

Рис. 10

Рис. 11

Рис. 12

Рис. 13

Рис. 9. Поляризационные кривые для монокристаллических электродов, построенные обычным путем, после удаления пассивирующей пленки: *1* — грань (110); *2* — грань (001)

Рис. 10. То же, что на рис. 5, 6,7 для грани (110), до удаления пассивирующей пленки

Рис. 11. То же, что на рис. 11, после удаления пассивирующей пленки

Рис. 12. То же, что на рис. 11, для грани (001) до удаления пассивирующей пленки

Рис. 13. То же, что на рис. 12, после удаления пассивирующей пленки

Условные поляризационные кривые даны на рис. 9.

Зависимость n от потенциала показана на рис. 10—13.

Во всех опытах значения потенциалов пересчитаны относительно потенциала нормального водородного электрода.

Обсуждение результатов

Сравнение поляризационных кривых и зависимости n от величины потенциала показывает, что электродные процессы, протекающие на олове, зависят от структурной характеристики электродов.

В случае поликристаллических электродов наблюдаемые различия могут зависеть как от микроструктуры, так и от кристаллографической характеристики поверхности. На поверхности олова с текстурой (101) при восстановлении кислорода наблюдается одновременно образование воды и частично перекиси водорода до потенциала — 0,7 V, после чего образуется исключительно вода.

На поверхности олова с текстурой (211) и без текстуры образование только воды имеет место при малых и больших значениях потенциалов электрода: в промежуточной области потенциалов образование воды и перекиси водорода идет одновременно.

Перенапряжение восстановления кислорода для электрода с текстурой (101) несколько больше, чем для электродов с текстурой (211) и без текстуры. Потенциал выделения водорода для всех трех структур олова приблизительно одинаков.

В случае монокристаллических электродов наблюдаемые различия электродных процессов на гранях (110) и (001) могут быть обусловлены только различием кристаллографической ориентации, поскольку после электрополирования в обоих случаях электроды имели одинаково гладкую зеркальноблестящую поверхность, без заметной разницы микроструктуры.

Указанные различия состоят в том, что на грани (110) восстановление кислорода до воды имеет место для средних значений потенциалов, а для малых и больших значений потенциалов одновременно имеет место образование воды и перекиси водорода. На грани (001) образование воды и перекиси водорода идет во всем интервале исследованных потенциалов.

Перенапряжение восстановления кислорода сначала будет больше на грани (110), но от потенциала — 0,55V перенапряжение больше на грани (001).

Наличие пассивирующей пленки, как видно из рис. 8 и 13, показывает существенное влияние на электродные процессы.

Выводы

1. Методом косвенного построения поляризационных кривых были исследованы электродные процессы катодного восстановления кислорода на поликристаллических и монокристаллических электродах олова.

2. Установлено, что как для поликристаллических, так и монокристаллических электродов имеет место влияние структуры и кристаллографической ориентации на направление и скорость рассматриваемой реакции.

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила 21.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Wagner und W. Traud, Z. Electrochem., 44, 391, 1938.
2. P. Delahay, J. Electrochem. Soc., 97, 198, 1950.
3. P. Delahay and L. J. Stagg, J. Electrochem. Soc., 99, 414, 1952.
4. С. М. Кочергин и В. Н. Никулин, Ж. физ. химии, 30, 1727, 1956.
5. В. Н. Никулин и С. М. Кочергин, Ж. физ. химии, 30, 2337, 1956.
6. В. Н. Никулин, Ж. физ. химии, 32, 1035, 1958.
7. И. М. Кольтгоф и Дж. Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, Москва. 1948.

THE CATHODIC REDUCTION OF OXYGEN IN RELATION TO THE ORIENTATION AND STRUCTURE OF THE ELECTRODE CRYSTALLITES

V. N. Nikulin (Kazan)

Summary

In the present report data are presented on a study of electrode processes in the cathodic reduction of oxygen on poly-and monocrystalline tin electrodes by the indirect plotting of polarization curves method.

The processes have been shown to be affected both by the structure and by the crystallographic characteristics of the electrode surface.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXII 1958 № 7

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОЗОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ РЕЗИН

Ю. С. Зуев и С. И. Праведникова

Резины, находящиеся в напряженном состоянии, в присутствии озона подвергаются растрескиванию. Систематических работ по исследованию кинетики этого процесса почти нет. Попытки проследить за озонным растрескиванием по изменению числа трещин [1,2], глубины трещин [3,4], по изменению их длины [2] и по удлинению образца под действием груза [5,6,7, 8] могут рассматриваться, за немногим исключением [1, 2,7, 8], только как иллюстрации к предлагаемым авторами методам исследования озонного растрескивания резин.

В работе Бакли и Робисона [7] исследование кинетики действия озона на растянутые образцы вулканизата бутилкаучука ограничилось только начальной стадией этого процесса в области до появления видимых трещин. Кинетика озонного растрескивания резины из СКБ исследовалась в работе Н. Н. Знаменского [8], критике которой посвящена специальная статья [9].

Экспериментальная часть

Методика исследования. В настоящей работе предложен и использован новый метод * [18] исследования кинетики озонного растрескивания, регистрирующий углубление растрескавшегося слоя. Метод основан на том, что, если в образце резины, находящемся при постоянной деформации, после окончания быстрых релаксационных процессов образуются трещины, то усилие P, необходимое для поддержания заданной деформации, уменьшается по мере роста трещин **. По уменьшению усилия можно рассчитать среднее эффективное значение величины растрескавшейся части поперечного сечения образца S_t, т. е. кинетику роста растрескавшегося слоя, характеризующую среднюю скорость роста трещин $\cdot S_t$, пропорциональное средней эффективной глубине трещин, рассчитывается следующим образом:

$$S_t = \frac{P_0 - P_t}{\sigma},$$

где P_0 — величина начального (до появления трещин) усилия в граммах, P_t — то же после появления трещин в любое время t, σ — заданное истинное напряжение в образце в $г/мм^2$. Указанный метод можно считать обоснованным при соблюдении следующих условий: 1) условно-равновесный модуль сплошной части образца не изменяется при действии озона; 2) растрескавшаяся часть образца при наличии большого количества трещин практически не оказывает влияния на величину усилия. Нами экспериментально было показано, что оба эти условия выполняются.

Для исследования кинетики озонного растрескивания резин был использован прибор [18], позволяющий производить во время озонирования периодические замеры усилия в 10 образцах, без нарушения условий испытания: величины деформации образцов и концентрации озона. Прибор (рис. 1) представляет собой герметичную камеру *1*, на крышке которой укреплены зажимы для образцов *2* и две направляющие *3* для ограничительной планки *4*, в которую упираются нижние подвижные зажимы *5*. Определение величины усилия в растянутом образце производится при растяжении пружинных динамометров *6*, подвешенных к нижним зажимам, при помощи тяжей *7*, пропущенных через сальники в дне камеры.

Результаты измерений. Кинетические кривые роста растрескавшейся части поперечного сечения образца представлены на рис. 2. На кривых можно выделить четыре участка.

---

* Критический разбор имеющихся методов [1—8, 10—17] приведен в [18].

** Как показал опыт, уменьшением усилия в образце за счет медленных релаксационных процессов можно пренебречь.

Индукционный период, в течение которого не наблюдается видимого уменьшения усилия. Окончание этого участка — начало спада усилия практически совпадает с моментом появления трещин, видимых невооруженным глазом, и определяется как время до появления трещин τ_0.

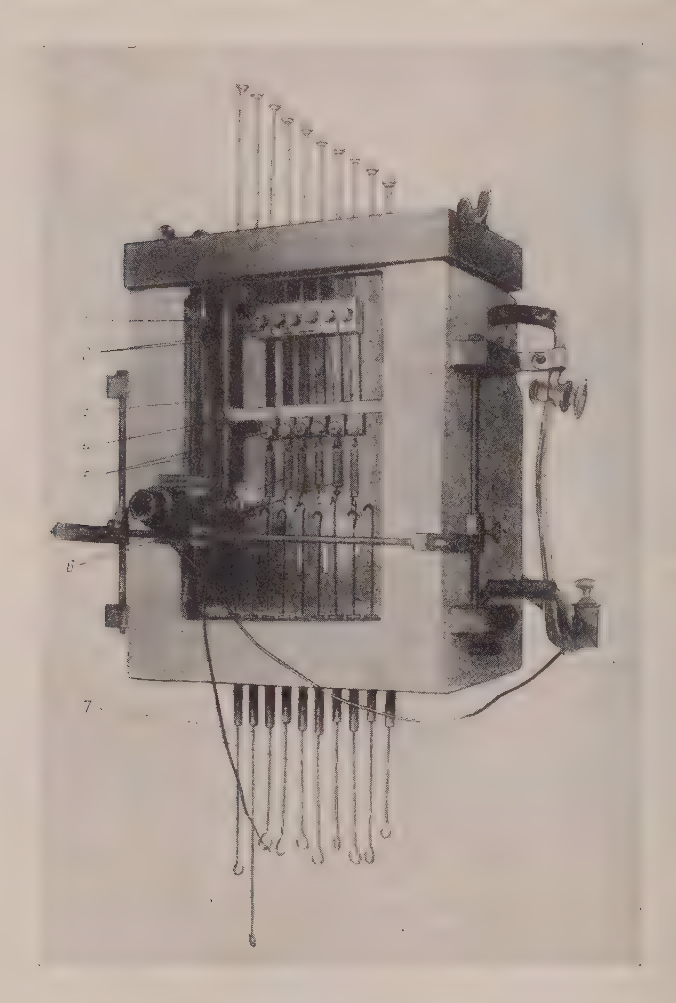


Рис. 1 Прибор для определения кинетики озонного растрескивания резин

Индукционный период включает время взаимодействия озона с ингредиентами резиновой смеси, выделившимися на поверхность, а также время, в течение которого возникшие трещины достигают видимых размеров.

Участок, где скорость роста трещин непрерывно увеличивается. По-видимому, часть индукционного периода является скрытой, вследствие недостаточной чувствительности динамометров, стадией этого нестационарного участка*.

* Продолжительность индукционного периода в значительной степени зависит от чувствительности применяемого метода. Так, в работе [7], где использовался метод в 500 раз более чувствительный, чем наш, авторы фиксировали изменение длины образца бутилкаучука с момента пуска озона, т. е. индукционный период в этом случае отсутствовал.

Стационарный участок, характеризующийся постоянной скоростью роста трещин.

Быстрый разрыв образца.

С увеличением деформации индукционный период и нестационарный участок роста трещин постепенно уменьшаются до нуля и появляется стадия быстрого разрыва, отсутствовавшая при малых деформациях. Относительная продолжительность стадий кинетических кривых для некоторых вулканизатов представлена в табл. 1. Из таблицы видно, что ста-

Таблица 1

Относительная продолжительность отдельных стадий роста озонных трещин в процентах к продолжительности опыта

Каучук	Деформация, %	Напряжение,* кг/см²	Индукционный период	Нестационарный участок	Стационарный участок	Быстрый разрыв
СКС-30	13	2,0	22,5	57,5	20	0
Концентрация озона	18	3,0	17,6	26,4	50	6
0,001 %	36	6,0	11,4	0	74,4	14,2
	83	14,0	0	0	88,3	11,7
СКС-50	15	2,0	35	65	0	0
Концентрация озона	22,5	3,0	23	63	14	0
0,001 %	26	3,5	13	33,4	36,7	16,6
	30	4,0	10	12	64	14
	37	5,0	0	0	95	5
НК	6	0,75	31,2	37,5	31,3	0
Концентрация озона	8,5	1,0	15,9	33,3	50,8	0
0,001 %	20	2,5	10,2	20,2	69,6	0
	28	3,3	6,7	0	93,3	0
	50	6,0	0	0	100	1,0
	200	28,0	0	0	99	
НАИРИТ	44	8,0	30	70	0	0
Концентрация озона	50	9,0	24,7	43,3	24,7	7,3
0,01 %	57	10,5	19,7	33,3	41,0	6,0
	66	12,0	15,2	12,6	66,0	6,2
	112	19,0	0	0	95,0	5,0

* Напряжение рассчитывалось на поперечное сечение растянутого образца.

дии нестационарной и стационарной скорости роста трещин наиболее продолжительны, стадия быстрого разрыва наименее продолжительна.

Уменьшение продолжительности индукционного периода с ростом деформации, очевидно, следует связать с тем, что уменьшаются задержки в адсорбции озона, так как появляется большая доля свежей вновь образованной при деформации поверхности, и увеличивается скорость разрастания трещин до видимых размеров. Зависимость индукционного периода τ_0 от напряжения σ описывается выражением [20]

$$\tau_0\sigma^\gamma = \text{const}.$$

Развитие процесса на нестационарном участке роста трещин можно описать выражением:

$$S_t = S_0\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^k,$$

где S_t — растрескавшаяся часть поперечного сечения образца в момент t; τ_0 — время до появления трещин; S_0 — минимальная величина S_t, которая может быть измерена при помощи динамометра и зависит от его чувствительности; k — постоянная, зависящая от деформации (напряжения).

На стационарном участке скорость роста постоянна и с увеличением деформации проходит через максимум при критической деформации, что

можно связать с возрастающим влиянием ориентации на механическую прочность и сопротивляемость озонному растрескиванию [21].

Кинетика озонного растрескивания исследовалась нами в зависимости от геометрических размеров образца.

Результаты исследования показывают, что с увеличением поверхности образца* τ_0 уменьшается, а скорость роста остается неизменной (рис. 3а). При этом время до разрыва образца (при равном напряжении) с ростом поверхности уменьшается (рис. 3б). При достаточно большой поверхности продолжительность τ_0 не зависит от ее величины.

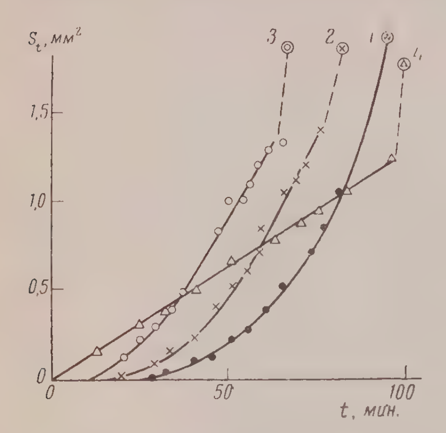


Рис. 2. Кинетика роста трещин при разных деформациях: *1* — 44, *2* — 50, *3*—57 и *4*—100%. Вулканизат наирита. Концентрация озона 0,01%

Для образцов разной толщины, отличающейся в 10 раз, озонированных при равных напряжениях: а) τ_0 не зависит от толщины образца (рис. 4); б) возрастание скорости роста трещин тем больше, чем тоньше образец (рис. 4); в) время до разрыва с ростом толщины увеличивается, причем зависимость не прямолинейна (рис. 5).

Обсуждение результатов

Можно предположить, что установленная ранее связь между сопротивляемостью резин озонному растрескиванию и их механической прочностью [21] должна проявиться в сходстве кинетики процесса озонного растрескивания и процесса роста трещин в отсутствие агрессивной среды. Сопоставление ограниченного количества экспериментальных данных показывает, что между этими процессами имеется сходство: так при разрушении полиметилметакрилата [22] установлено, что длительность всего процесса определяется длительностью стадии прорастания трещин, а не стадии их возникновения. При озонном растрескивании резин, не содержащих озонозащитных веществ, имеет место такая же зависимость** (табл. 1).

Образование озонных трещин подчиняется статистическим законам [1, 2]. Это подтверждается и полученными нами результатами по уменьшению продолжительности индукционного периода с ростом поверхности образца. При разрушении твердых тел увеличение поверхности также должно приводить к уменьшению прочности [23—25].

При исследовании влияния толщины образца на кинетику озонного растрескивания оказалось, что полученные результаты (т. е. увеличение времени до разрыва образца с ростом его толщины) подчиняются зависимости, обратной известной зависимости долговечности при статической усталости (в отсутствие химически активных веществ) образцов твердых тел [26] и резин [23, 27] от толщины ***. Это можно объяснить тем, что в отличие от механического разрыва, при котором трещины растут во всем объеме образца, причем с ростом толщины образца вероятность появле-

---

* Для создания разной рабочей поверхности на образцы 60 × 10 × 0,5 *мм* наклеивалась пленка полиизобутилена.

** При разрушении полиметилметакрилата трещины наблюдались в микроскоп, а индукционные периоды, приведенные в табл. 1, соответствуют временам появления озонных трещин, видимых простым глазом. Индукционный период до появления микроскопических трещин резко сократится до пренебрежимо малых значений.

*** Увеличение долговечности с ростом толщины наблюдалось только при динамическом разрушении резин, плохо защищенных от химических процессов [28].

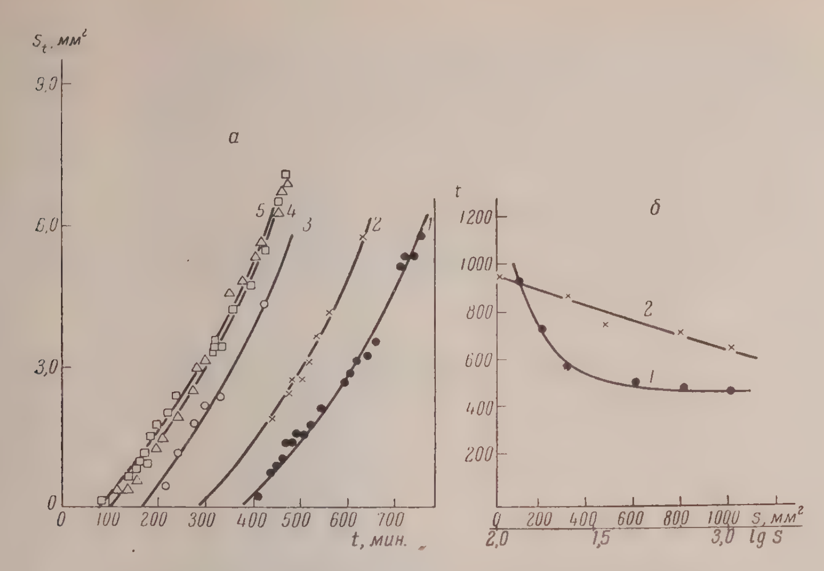


Рис. 3. Влияние величины поверхности на кинетику роста трещин (*а*): *1* — 100, *2*—200, *3*—300, *4*—600, *5*—800 *мм*²; и на время до разрыва (*б*): *1*—в координатах $t - s$, *2*— в координатах $\lg t - \lg S$. Вулканизат НК, концентрация озона 0,001%, деформация 8,5%

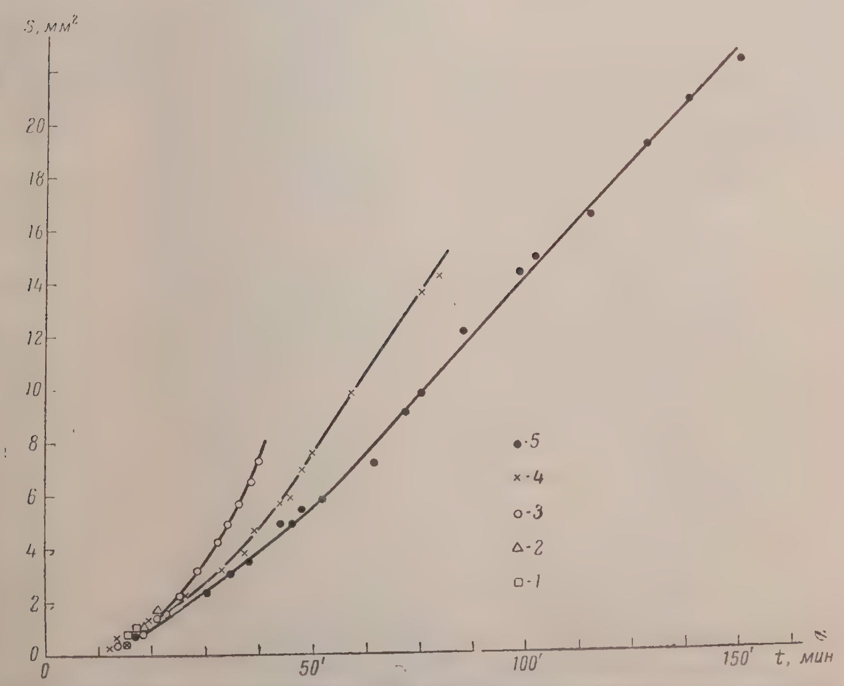


Рис. 4. Кинетика роста трещин в образцах разной толщины при равных напряжениях (4,0 *кг/см*²): *1*—0,3; *2*—0,5; *3*—1; *4*—2 и *5*—3 *мм*. Вулканизат СКБ с 50 вес. частями канальной сажи, концентрация озона 0,0042%

ния более опасных трещин увеличивается и время до разрыва уменьшает-ся, озонное растрескивание является процессом, последовательно про-текающим в поверхностном слое в устьях трещин. Поэтому с ростом тол-щины время для прорастания трещины через весь образец увеличивается. Прорастание объемных дефектов за время опыта имеет место только при переходе к большим напряжениям и выражается в появлении стадии быст-рого разрыва (табл. 1).

Анализ кинетических кривых роста озонных трещин показывает, что стадия стационарного роста трещин, свидетельствующая о том, что услови разрастания трещин постоянны, является общей для всех деформаций и кон-центраций озона. Наличие нестационарной стадии, очевидно, следует связать с нестабильностью условий процесса. Действительно, растрес-кивание при постоянной деформации сопровождается изменением следую-щих условий: изменяется количество трещин, возрастание его приводит к более равномерному распределе-нию напряжений в устьях ранее обра-зовавшихся трещин, что сопровож-дается замедлением их роста, и уг-лубляются трещины, что должно приводить к увеличению перенапря-жения в их устьях и к ускорени процесса. Наличие роста перенапря-жения при этом доказывается опы-тами с образцами разной толщины. А именно, с уменьшением толщины относительная глубина трещин (при одинаковой абсолютной) увеличива-ется и скорость роста трещин уве-личивается (рис. 4).

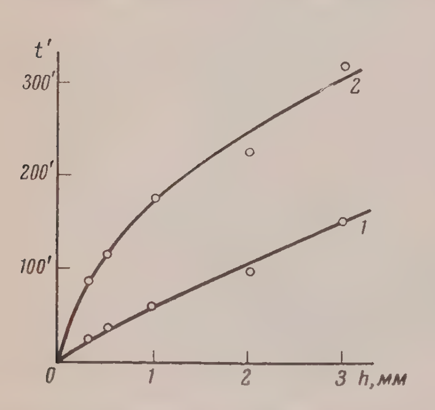


Рис. 5. Зависимость времени до разрыва от толщины h образца: *1* — напряжение 4,0 *кг/см²*, концентрация озона 0,0042%; *2* — напряжение 3,0 *кг/см²*, концентрация озона 0,0028%. Вулканизат СКБ с 50 вес. частями канальной сажи

Влияние обоих указанных фак-торов постепенно прекращается. Это связано с тем, что глубина трещины, определяющая величину перенапря-жения в ее устье (она не равна геометрической глубине трещины) посл того как в поверхностном слое напряжение уменьшится практически д нуля и прекратится увеличение количества трещин, остается постоянной ибо этот растрескавшийся слой, не несущий в себе напряжения, непрерыв-но углубляется. Последующее уменьшение количества трещин из-за и слияния в практически ненапряженном слое не оказывает влияния н величину напряжения в устьях трещин. Таким образом, наличие неста-ционарного участка с постоянным увеличением скорости роста трещи можно связать с увеличением перенапряжения в устьях трещин по мер их углубления.

Как известно [1], максимальное количество трещин при увеличени деформации достигается все быстрее, а при больших деформациях сраз начинается слияние и уменьшение их количества. Это свидетельствуе о том, что ненапряженный растрескавшийся слой образуется по времени все раньше, в связи с чем и период нестационарной скорости роста умень-шается постепенно до нуля, т. е. оканчивается при меньшем значении ве-личины S_t. Тенденция к уменьшению S_t по тем же причинам наблюдаетс и при увеличении концентрации озона (табл. 2).

Увеличением перенапряжения с углублением озонных трещин можн также объяснить и разный характер зависимости времени до появлени трещин и времени до разрыва от деформации. Как нами показано [21] τ_0 монотонно уменьшается с ростом деформации, а τ_1 проходит чере минимум в области критической деформации. Это связано с тем, что в об

Таблица 2

Величина растрескавшейся части поперечного сечения образца в конце нестационарной стадии роста трещин (наирит.), %

Концентрация озона, %		0,0023	0,0085	0,0123	0,0147	0,0167	0,018	0,02
Деформация, %	30	41	31	32	30	32	22	22
	40	31	30	30	28	25	20	22
	60	34	21	—	—	20	26	—

асти индукционого периода в устьях микротрещин вследствие их малой лубины имеют место очень небольшие перенапряжения и небольшие доавочные деформации, вследствие чего явление упрочнения не имеет мета. В стадии роста видимых трещин в их устьях получаются значительно ольшие перенапряжения, появляются большие дополнительные деформации, наблюдается бо́льшая ориентация и упрочнение резины, ледствием чего и является рост τ_1 после области критической деформаии. С этим же обстоятельством связана и более сильная зависимость $_0$ от ε (σ), чем τ_1 от ε (σ) в области деформаций, меньших чем критическая.

Наступающее за стационарным участком скорости резкое увеличение корости процесса, очевидно, можно объяснить тем, что в неразрушенной асти образца за время действия озона происходит постепенное накопле-ие и разрастание внутренних дефектов вследствие статической усталоти. В результате, когда озонная трещина достигает этого участка, скоость ее роста резко возрастает. Аналогичное явление имеет место при азрушении твердых тел. Указанное толкование подтверждается тем, что увеличением длительности процесса (при уменьшении концентрации озоа) в условиях той же деформации стадия быстрого разрыва наступает се раньше и раньше, охватывая все большую часть неразрушенного сеения (табл. 3). При наблюдении за резиной из более прочного каучука—

Таблица 3

Величина нерастрескавшейся части поперечного сечения образца в момент начала быстрого разрыва (СКС-30), %

Концентрация озона, %	Деформация, %				Продолжительность опыта, мин
	70	85	100	120	
0,0003	55	56	68	—	600—800
0,0010	—	44	55	74	160—200
0,0015	30	46	54	—	160—180
0,0024	20	38	54	60	44— 90
0,0046	15	41	48	55	37— 43
0,0070	—	33	35	51	20— 27

аирита не удалось наблюдать такой четкой закономерности, по-видимому, з-за меньшего количества у него опасных дефектов, что привело к знаительно меньшим абсолютным значениям поперечного сечения в момент ыстрого разрыва (порядка 5—30%) по сравнению с вулканизатом из енаполненного СКС-30 (порядка 15—75%).

В вопросе о количественной характеристике временной зависимости рочности твердых тел в присутствии и отсутствие поверхностно и химиески активных веществ в настоящее время нет достаточной четкости 23, 24, 28]. Имеется лишь ряд эмпирических закономерностей. Количественные зависимости τ_0 и τ_1 от напряжения при разрушении поли-

метилметакрилата одинаковы: $\tau_0 = Ae^{-\alpha\sigma}$ и $\tau_1 = A_1e^{-\alpha\sigma}$, причем коэффициент α одинаков в обоих случаях. Это свидетельствует о том, что и в индукционном периоде и в периоде развития видимых трещин их рост протекает по одинаковым механизмам и в одинаковых условиях. При озонном растрескивании τ_1 — сложная функция от ε (σ), проходящая через минимум и максимум. Однако в области деформаций, меньших критической, закономерности, описывающие зависимости τ_0 и τ_1 от ε (σ), также одинаковы $\tau_0\sigma^{\gamma_0} = \text{const}$; $\tau_1\sigma^{\gamma_1} = \text{const}$, отличаясь, однако, от аналогичных зависимостей для полиметилметакрилата, причем $\gamma_0 > \gamma_1$, что свидетельствует о более сильной зависимости τ_0 от σ, чем τ_1 от σ.

Выводы

1. Предложен метод и исследована кинетика разрастания трещин при действии озона на резину по увеличению растрескавшейся части поперечного сечения образца.

2. Показано, что в общем случае кинетическая кривая состоит из четырех участков, наличие и продолжительность которых связаны с величиной деформации. Общим для всех случаев является участок стационарной скорости роста трещин.

3. Сопоставление данных по кинетике растрескивания полиметилметакрилата и данных по озонному растрескиванию не защищенных от озона резин показывает, что процессы имеют некоторые сходные черты: а) статистический характер возникновения трещин; б) длительность процессов определяется стадией прорастания, а не возникновения трещин; в) сходство в развитии последней быстрой стадии разрыва.

4. Процесс разрушения в присутствии химически активной среды, в отличие от обычного разрушения, протекает в основном не одновременно во всем объеме, а последовательно в устьях поверхностных трещин по мере проникновения в них агрессивной среды, вследствие чего зависимость долговечности резин от толщины в этом случае обратна аналогичной зависимости при статической усталости резин и других твердых тел.

Институт резиновой
промышленности
Москва

Поступила
12.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Newton, Rubber Chem. and Technol., 18, 504, 1945.
2. D. M. Smith, W. E. Gough, Trans. Inst. Rubber Ind. 29, 219, 1953.
3. J. S. Rugg, Rubber Chem. and Technol., 25, № 4, 1952.
4. J. Z. Kalinsky, T. A. Werkentin, Rubber Age, 75, 375, 1954.
5. R. F. Schaw, S. R. Adams, Analyt. Chem., 23, 1649, 1951.
6. H. M. Leeper, Rub. World, 133, 79, 1955.
7. D. J. Buckley, S. B. Robison, J. Polymer Sci., 19, 145, 1956.
8. Н. Н. Знаменский, Ж. физ. химии, 30, 1092, 1956.
9. Ю. С. Зуев и С. И. Праведникова, Ж. физ. химии, 31, 2586, 1957.
10. E. V. Ford, J. V. Cooper, J. Rubber W., 125, 55, 1951.
11. J. M. Ball, R. A. Joumans, Rubber Age, 55, 481, 1944.
12. H. A. Winkelman, Industr. and Engng Chem., 44, 841, 1952.
13. F. J. Norton, Rubber Age, 47, 87, 1940.
14. W. G. Mayes, I. R. W., 130, 227, 1954.
15. E. T. Painier, R. H. Gerke, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 7, 368, 1935.
16. W. J. Blomfied, E. W. Rausell, Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1, 162, 1954.
17. A. Hartman, F. Glander, Kautschuk und Gummi, № 2, 35, 1955.
18. Ю. С. Зуев, С. И. Праведникова, Тр. н.-и. ин-та Резин. пром-сти, № 3, 1956.
19. Ю. С. Зуев, Докл. АН СССР, 74, 967, 1950.
20. Ю. С. Зуев, Докл. АН СССР, 93, 70, 1953.
21. Ю. С. Зуев, С. И. Праведникова, Докл. АН СССР, 116, 813, 1957.
22. В. Р. Регель, Ж. техн. физ., 26, 359, 1956.
23. Г. М. Бартенев, У. Х., 24, 815, 1955.
24. Г. М. Бартенев, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., № 9, 1955.

25. F. O. Anderegg, Industr. and Engng Chem., 31, 290, 1939.
26. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 225.
27. Ф. А. Галил-Оглы, Диссертация, н.-и. ин-та Резин. пром-сти, МИТХТ им. Ломоносова, М., 1954.
28. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуласв, Ж. тех. физ., 23, 1677, 1953.

A KINETIC STUDY OF THE OZONE CRACKING OF RUBBER

Yu. S. Zuev* and *S. I. Pravednikova (Moscow)

Summary

A method has been proposed for studying the kinetics of the ozone cracking of rubber on a strained specimen by following the increase in the cracked portion of the cross section of the specimen. In general the kinetic curves consist of four sections, the existence and the length of which are connected with the amount of deformation of the specimen.

Common to all the curves (for different strain and different ozone concentrations) is a section representing the constant rate of growth of the cracks.

A comparison of the data on the kinetics of the ozone cracking of rubber with those for polymethylmethacrylate shows the processes to obey a number of similar laws which is evidence of a certain analogy between them.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К ТЕОРИИ СОВМЕСТНОГО ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ В РАСТВОРЕ

III. ПЕРМОЛИБДАТЫ СТРОНЦИЯ — ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ КАТАЛИЗА РАЗЛОЖЕНИЯ H_2O_2 СОЛЯМИ СТРОНЦИЯ И МОЛИБДЕНА

В. А. Щербинин и Г. А. Богданов

Ранее [1] было высказано предположение, что в процессе разложения H_2O_2 молибдатом натрия и хлоридом стронция возникают не менее трех промежуточных соединений, отличающихся друг от друга содержанием перекисного кислорода. Это предположение вытекало из характера кинетических кривых и определило задачи дальнейших исследований — выделение перекисных соединений, содержащих молибден и стронций, и установление их идентичности с промежуточными продуктами, которые возникают в процессе катализа и обусловливают его.

Непосредственным синтезом из компонентов, составляющих реакционную смесь, в которой протекал катализ, нами получены три перекисных соединения — темно-бордовый, кирпично-красный и желтый. Кроме того, в процессе изучения свойств выделенных пермолибдатов получены факты, указывающие на то, что распад желтого пермолибдата приводит к возникновению еще одного — четвертого пермолибдата стронция. Впоследствии был синтезирован и этот пермолибдат.

Экспериментальная часть

Состав и свойства пермолибдатов стронция. Синтезы пермолибдатов выполнены многократно. Результаты анализов перекисей на кислород в воду показаны в табл. 1—3.

Таблица 1

Бордовый пермолибдат

Анализы	На 1 моль $SrMoO_4$ падает молей O_2 и H_2O		Анализы	На 1 моль $SrMoO_4$ падает молей O_2 и H_2O	
	O_2	HO_2		O_2	H_2O
1	1,95	3,84	10	1,93	4,03
2	1,92	3,86	11	1,89	3,86
3	1,93	3,60	12	1,88	4,04
4	1,90	3,80	13	1,99	4,30
5	1,93	3,82	14	1,88	3,88
6	1,85	3,84	15	1,88	4,04
7	1,98	3,90	16	1,86	3,90
8	2,10	3,72			
9	1,96	3,73	Среднее	1,93	3,90

Под микроскопом отчетливо видно, что в бордовом продукте всегда бывает примешано немного красного, а в красном находятся в небольшом количестве кристаллы бордового.

Таблица 2

Красный пермолибдат

Анализы	На 1 моль $SrMoO_4$ падает молей O_2 и H_2O		Анализы	На 1 моль $SrMoO_4$ падает молей O_2 и H_2O	
	O_2	H_2O		O_2	H_2O
1	1,58	не определено	7	1,59	не определено
2	1,62	»	8	1,63	»
3	1,58	»	9	1,58	»
4	1,66	»	10	1,54	»
5	1,62	»			
6	1,65	»	Среднее	1,60	

Таблица 3

Желтый пермолибдат

Анализы	На 1 моль $SrMoO_4$ падает молей O_2 и H_2O		Анализы	На 1 моль $SrMoO_4$ падает молей O_2 и H_2O	
	O_2	H_2O		O_2	H_2O
1	0,94	3,2	7	0,95	2,2
2	1,08	2,8	8	1,10	3,0
3	1,10	3,4	9	1,10	3,0
4	1,10	3,7	10	1,10	3,0
5	1,10	3,0			
6	1,02	2,5	Среднее	1,06	2,98

В соответствии с результатами анализа состав синтезированных пермолибдатов выражается формулами: бордового — $SrMoO_8 \cdot 4H_2O$; красного — $SrMoO_7 \cdot nH_2O$ и желтого $SrMoO_6 \cdot 3H_2O$.

Хорошее совпадение числовых результатов опытов устраняет сомнения в точности формул и указывает на то, что разработанная методика синтеза перекисей является надежной.

Наиболее богатый кислородом пермолибдат стронция $SrMoO_8 \cdot 4H_2O$ представляет собой темно-бордовый, плотный порошок с бархатистым блеском, под микроскопом хорошо видны рубиново-красные кристаллы правильной формы типа удлиненного гексапараллелоэдра, его удельный вес, определенный пикнометрически в CCl_4, лежит в пределах 3,052÷3,062. При комнатной температуре в отсутствие влаги это соединение довольно устойчиво, сохраняет окраску и значительную часть перекисного кислорода в течение 3—4 суток, а затем медленно превращается в желтый продукт. Это превращение ускоряется присутствием влаги, вакуумом, повышением температуры. При 45°С соединение разлагается с заметной скоростью, при 50—55° С — со взрывом, с разбрасыванием продуктов распада и с выделением большого количества тепла; после спокойного превращения в желтый продукт сохраняет кристаллическую структуру, но кристаллы покрываются затейливым узором тонких линий.

В спирте, ацетоне, эфире, четыреххлористом углероде указанный пермолибдат практически нерастворим; хорошо растворяется в водно-спиртовой и водно-ацетоновых смесях и особенно хорошо — в воде. Водный раствор пермолибдата имеет темно-вишневый цвет, но при комнатной температуре окраска раствора довольно быстро бледнеет и переходит в желто-малиновую, и в этот момент из раствора выпадает осадок желтого пермолибдата.

Превращение бордового пермолибдата в желтый в водном растворе установлено не только визуальными наблюдениями, но и анализом выпадавшего осадка. С этой целью осадок отфильтровывался, тщательно

промывался сначала водой, а затем спиртом или ацетоном и подвергался анализу на перекисный кислород. Результаты анализа приведены в табл. 4.

Эти результаты приводят к формуле $SrMoO_6$ и заставляют признать, что характер связи одной половины перекисного кислорода в бордовом пермолибдате отличается от характера связи другой половины. Поэтому бордовый пермолибдат при растворении в воде довольно легко теряет половину перекисного кислорода и, сохраняя в своем составе другую половину, превращается в желтый пероксид.

Если водно-спиртовый или водно-ацетоновый раствор бордового пероксида оставить на сухом льду, то он через некоторое время полностью теряет вишнево-красную окраску и становится светло-желтым. Но этот же раствор по мере повышения температуры до комнатной постепенно восстанавливает красную окраску, затем эта окраска снова постепенно исчезает, причем происходит выделение кислорода, и выпадает осадок желтого пермолибдата. Эти наблюдения указывают на то, что бордовый пермолибдат стронция, подобно ранее нами синтезированному пермолибдату кальция $CaMoO_8 \cdot nH_2O$ в водно-спиртовом и в водно-ацетоновом растворе при низкой температуре, распадается с образованием желтого пероксида.

Таблица 4

Анализы	На 1 моль $SrMoO_4$ падает молей кислорода
1	1,10
2	1,10
3	1,06
4	1,10
Среднее	1,09

П е р м о л и б д а т с о с т а в а $SrMoO_7 \cdot nH_2O$ — мелкий порошок кирпично-красного цвета; под микроскопом этот продукт имеет вид стекловидных крупинок красного цвета, лишенных какой-либо четко выраженной, определенной кристаллической формы; неустойчив. В спирте, ацетоне и эфире практически нерастворим; хорошо растворяется в воде, но в водном растворе быстро превращается в желтый пермолибдат.

Ж е л т ы й п е р м о л и б д а т $SrMoO_6 \cdot 3H_2O$ — мелкий порошок канареечно-желтого цвета; его удельный вес, определенный пикнометрически в CCl_4, равен 2,922÷2,938; при комнатной температуре довольно устойчив — в эксикаторе сохраняет свою окраску и перекисный кислород в течение нескольких недель; при 60°C разлагается с заметной скоростью, а при 78—80° C — в течение 3—5 мин. Если из желтого продукта удалить воду в вакуумэксикаторе, то температура его разложения повышается до 90—92° C.

В спирте, ацетоне, эфире, четыреххлористом углероде практически нерастворим. В 100 *мл* воды при комнатной температуре растворяется приблизительно в количестве одного грамма. Растворение в воде происходит медленно и сопровождается выделением кислорода; получается прозрачный и бесцветный раствор, из которого вскоре выпадает осадок $SrMoO_4$. Явления, сопровождающие растворение желтого пермолибдата в воде, внушают предположение, что этот пермолибдат в присутствии воды, медленно теряя часть перекисного кислорода, превращается в более бедный кислородом, но лучше растворимый продукт, по-видимому состава $SrMoO_5$, который затем лишается оставшейся части перекисного кислорода и превращается в конечный продукт распада — нормальный молибдат стронция. Желтый пермолибдат в водно-спиртовом и в водно-ацетоновом растворах при низких температурах устойчив; в присутствии H_2O_2 очень легко превращается в красный и бордовый пермолибдаты.

С т е п е н ь г и д р о л и з а п е р м о л и б д а т о в. Пермолибдаты стронция распадаются в воде с образованием перекиси водорода, которая легко обнаруживается после извлечения ее эфиром из водных растворов пермолибдатов.

В соответствии с этим фактом были поставлены опыты по определению степени гидролиза выделенных пермолибдатов при 0° С, т. е. в условиях, когда разложение пермолибдатов с выделением кислорода и самой перекиси водорода почти не происходит.

Ход опытов сводился к следующему: сначала устанавливался коэффициент распределения перекиси водорода в системе вода — эфир при 0° С; затем определенная навеска пермолибдата (0,3—0,4 *г*) встряхивалась в смеси 20 *мл* воды и 20 *мл* эфира, охлажденной до 0°С; после разделения смеси отбирались 10 *мл* эфирной вытяжки и 10 *мл* водной смеси и оттитровывались перманганатом калия. Пользуясь установленным нами значением коэффициента распределения H_2O_2 в системе вода — эфир и данными титрования, вычислялось количество свободной перекиси водорода в воде и количество перекисного кислорода, сохранившегося в составе пермолибдата. Степень гидролиза показана, как отношение количества перекиси водоpода, перешедшей в свободном состоянии в водную фазу, к общему количеству перекисного кислорода, содержавшегося в навеске пермолибдата (в миллиметрах перманганата).

Результаты титрования и расчетов приведены в табл. 5.

Таблица 5

Пермолибдат	Расход перманганата, *мл*				Общий расход перманганата, *мл*	Степень гидролиза пермолибдата, %
	на 10 *мл* эфирной вытяжки	на 10 *мл* водной вытяжки	на всю свободную перекись водорода	на оставшийся пермолибдат		
Бордовый	0,78	50,76	19,0	82,44	101,44	18,7
Красный	0,93	41,26	23,3	59,42	82,52	28,2
Желтый	0,44	29,20	11,0	47,40	58,40	18,9

Как видно, более глубокому гидролизу подвергается красный пермолибдат, а бордовый и желтый продукты и в водных растворах при одинаковой температуре гидролизуются в меньшей степени, чем красный.

С п о с о б ы п о л у ч е н и я п е р м о л и б д а т о в. Как уже было указано, бордовый и красный пермолибдаты хорошо растворимы в воде и в водно-спиртовой и водно-ацетоновой смесях и при низких температурах неустойчивы. Поэтому обычно применяемая методика синтеза и выделение перекисных соединений для получения пермолибдатов стронция оказалась непригодной. Наиболее подходящим методом получения пермолибдатов стронция оказался следующий: сначала синтезируется желтый пермолибдат, отделяется от маточного раствора, а затем либо используется как таковой, либо превращается в красный и бордовый пермолибдаты.

Ж е л т ы й п е р м о л и б д а т $SrMoO_6$ получается так: к 10 *мл* охлажденной до — 3°С 25—30-ной перекиси водорода небольшими порциями при перемешивании прибавляют 10 *мл* также охлажденного насыщенного раствора молибдата натрия. Раствор, ввиду повышения его температуры в результате реакции, снова охлаждают до −2—3° С. К полученному таким путем темно-красному пермолибдату натрия прибавляют 10 *мл* охлажденного насыщенного раствора хлорида стронция и энергично перемешивают стеклянной палочкой. Образующиеся по реакции обмена хорошо растворимые красные пермолибдаты стронция переводят в плохо растворимый желтый пермолибдат. Для этого смесь при слабом охлаждении, достаточном для предотвращения энергичного разложения перекисей, непрерывно перемешивают стеклянной палочкой. Смесь постепенно теряет свою окраску и часть кислорода и становится желто-малиновой. На этой стадии происходит как бы «схватывание» смеси — выпадает желтый пермолибдат, который поглощает всю воду с образованием густой липкой массы светло-желтого цвета.

К выпавшему продукту приливают 200—250 *мл* охлажденного на сухом льду спирта или — еще лучше — ацетона, тщательно размешивают и фильтруют при отсасывании масляным насосом через бумажный фильтр на фарфоровой воронке, охлаждаемой снаружи сухим льдом. Затем осадок промывают последовательно по 3—4 раза 96%-ным спиртом, абсолютированным спиртом и эфиром, охлажденными на сухом льду. Фильтрование всего продукта с последующим промыванием удобнее провести в 2—3 приема. Продукт рекомендуется хранить в эксикаторе сначала рассыпанным тонким слоем на фильтровальной бумаге, а затем в бюксе.

Бордовый пермолибдат удобнее всего получать взаимодействием желтого продукта с перекисью водорода. С этой целью к 10 *мл* 30%-ной (лучше — более концентритрованной) перекиси водорода при слабом охлаждении снегом, небольшими порциями прибавляют свежеприготовленный, отфильтрованный, но не промытый желтый пермолибдат. Последний легко растворяется в пергидроле, а образующийся бордовый пермолибдат выпадает в осадок. После прекращения растворения желтого пермолибдата в пергидроле, смесь оставляют на снегу на 25—30 мин., приливают к ней 50—60 *мл* охлажденного спирта, тщательно перемешивают и быстро отфильтровывают выпавшие кристаллы при отсасывании через бумажный фильтр на фарфоровой воронке, охлаждаемой снаружи сухим льдом (или через стеклянный фильтр № 2), промывают по 3—4 раза последовательно — 96%-ным спиртом, абсолютированным спиртом и эфиром, охлажденными на сухом льду.

Продукт лучше хранить в эксикаторе сначала рассыпанным на фильтровальной бумаге (4 — 5 час.), а затем в бюксе. Этот метод позволяет провести синтез пермолибдата с участием минимального количества воды и, следовательно, с наименьшими потерями продукта.

Красный пермолибдат может быть получен либо из желтого так же, как бордовый, только желтый продукт растворяется в 20—22%-ной перекиси водорода на сухом льду при температуре, близкой к температуре замерзания смеси, либо по следующему способу: к 20 *мл* 20—22-ной перекиси водорода, охлажденной до — 3° С, прибавляют 5 *мл* также охлажденного насыщенного раствора Na_2MoO_4 и через 10—15 мин. 5 *мл* насыщенного раствора хлорида стронция. К смеси, охлажденной до начала появления твердой фазы, прибавляют 100 *мл* охлажденного спирта и оставляют ее на сухом льду для осаждения пермолибдата. Выпавший порошок пермолибдата отфильтровывают при отсасывании через бумажный фильтр на фарфоровой воронке, охлаждаемой снаружи сухим льдом, промывают так же, как и бордовый пероксид.

Продукт хранится в бюксе на сухом льду.

Выводы

1. Синтезированы пермолибдаты стронция, предвиденные на основе данных кинетики катализа разложения H_2O_2 солями стронция и молибдена; разработана методика их получения и установлен их состав: $SrMoO_8 \cdot 4H_2O$ — бордового, $SrMoO_7 \cdot nH_2O$ — красного и $SrMoO_6 \cdot 3H_2O$ — желтого цветов.

2. Установлены некоторые свойства выделенных пермолибдатов стронция: удельный вес, отношение к растворителям, устойчивость на воздухе и в воде, форма кристаллов.

3. Высказано предположение о возникновении пермолибдата состава $SrMoO_5$, более растворимого в воде, чем $SrMoO_6$.

Московский энергетический институт

Поступила 12.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Щербинин и Г. А. Богданов, Журн. физ. химии, 32, 1252, 1958.

FURTHER MATERIAL ON THE THEORY OF THE JOINT ACTION OF CATALYSTS IN SOLUTION

III. STRONTIUM PERMOLYBDATES, INTERMEDIATE PRODUCTS IN THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF N_2O_2 BY STRONTIUM AND MOLYBDENUM SALTS

***V. A. Shcherbinin* and *G. A. Bogdanov* (*Moscow*)**

Summary

This investigation is devoted to the synthesis and determination of the structure and of the properties of strontium permolybdates, the possibility of formation of which as intermediates in the catalysis of H_2O_2 in the presence of Na_2MoO_4 and $SrCl_2$ follows from results on a kinetic study of the reaction.

Permolybdates have been isolated of the compositions $SrMoO_8 \cdot 4H_2O$ of a claret color, $SrMo_7 \cdot 4H_2O$, red and $SrMoO_6 \cdot 3H_2O$, yellow. Certain properties (specific weight, behavior towards solvents, stability in air, crystal structure) have been studied.

It has been suggested that on the decomposition of the higher peroxides the formation is likely of strontium permolybdate of the composition $SrMoO_5$, relatively easily soluble in water.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 7

ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА С—F СВЯЗЕЙ

В. И. Веденеев и А. П. Пурмаль

С каждым годом в мировой химической литературе появляется все большее число работ, посвященных изучению свойств и методам получения различных фторсодержащих соединений. Этот интерес определяется широким использованием фтористых соединений в промышленности.

Большой интерес представляют величины энергий разрыва C—F связей. Однако данных по энергиям разрыва C—F связей в органических молекулах имеется, к сожалению, очень немного. Это, по-видимому, объясняется тем, что вследствие большой прочности C—F связей многие экспериментальные методы становятся либо вообще не пригодными для ее определения, либо приводят к ненадежным результатам. Рассчитать же энергии разрыва связей термохимически даже для монофторпроизводных углеводородов невозможно из-за полного отсутствия данных по теплотам образования соответствующих соединений.

Рассмотрим имеющиеся данные по энергиям разрыва C — F связей. Лоссинг, Ингольд и Гендерсон [1] измерили величину потенциала появления CH_3^+ из CH_3F. Комбинируя эту величину с известной величиной потенциала ионизации метильного радикала, они рассчитали $D(CH_3—F) \approx$ $\approx 107 \pm 12$ *ккал*. Однако имелись большие погрешности в определении величины потенциала появления и, следовательно, $D(CH_3—F)$. Фармер и др. [2] определили величины потенциалов ионизации CF_3 и CCl_3 радикалов. Используя полученные другими авторами [3] величины потенциалов появления CF_3^+ и CCl_3^+ из CF_4 и CCl_3F соответственно, они рассчитали $D(CF_3—F) \approx 123 \pm 2$ *ккал* и $D(CCl_3—F) \approx 118$ *ккал*.

Таблица 1

Соединение	Теплота образования, *ккал*	Ссылка
CF_4	—218,2	[5]
CF_3Cl	—171,1	[5]
CF_2Cl_2	—112,2	[5]
$CFCl_3$	— 70,4	[5]
CF_3H	—169,0	[2]*

* На величину ΔH (CF_3H) $\approx$ ≈ 169 *ккал* авторы [2] ссылаются как на личное сообщение.

Авторы [2] не сумели достаточно надежно определить потенциал появления CCl_3^+ из хлороформа, так как высота пика иона CCl_3^+ составляла не более одного процента от высоты наибольшего пика*. Они указали, что по этой же причине потенциал появления CCl_3^+ из CCl_3F авторами [3] также не мог быть определен достаточно надежно.

Нетрудно убедиться в том, что величина $D(CCl_3—F) = 118$ *ккал* является сильно завышенной. Различными методами [2,4] надежно установлено, что $D(CCl_3—Cl) \leqslant$ $\leqslant 68$ *ккал*, и, следовательно, теплота образования CCl_3 радикала $\leqslant 13$ *ккал*. В табл. 1 приведена теплота образования молекулы CCl_3F. В результате термохимического расчета получаем $D(CCl_3—F) \leqslant 101$ *ккал*.

Во втором столбце табл. 2 приведены опытные значения энергий разрыва связей $CF_3 — X$, где X = H, F, Cl, Br, J.

Используя данные, приведенные в табл. 1, можно рассчитать теплоту образования радикала CF_3 из трех первых соединений, приведенных в табл. 2. Результаты даны в четвертом столбце этой же таблицы. По-ви-

* Так как при бомбардировке CCl_3H электронами более легко идет процесс: $CCl_3H +$ $+ e \rightarrow CCl_2H^+ + Cl + 2e$.

Таблица 2

$CF_3 - X$	$D(CF_3 - X)$, ккал	Метод определения и ссылка	$\Delta H(CF_3)$, ккал	$D(CF_3 - X)$, ккал
$CF_3 - H$	102±2	Электронн. удар [2]	—119	
	103	Пиролиз ацетона в присутствии CF_3H [6]	—118	103
$CF_3 - F$	123±2	Электронн. удар [2]	—113	118
$CF_3 - Cl$	80	Из энергии активации реакции $Na + CF_3Cl$ [7]	—120	82
$CF_3 - Br$	65±3	Пиролиз [8]		
$CF_3 - J$	57±4	Электронн. удар [2]		

Примечание: В работе [2] приводятся потенциалы появления CF_3^+ из CF_3Cl, CF_3Br и CF_3J. Однако авторы отмечают ненадежность этих величин и не используют их для расчета соответствующих энергий разрыва связей. $D(CF_3 - J)$ определена из потенциала появления J^+.

димому, наиболее вероятное значение $\Delta H(CF_3)$ равно ~ -119 *ккал*. Энергии разрыва связей $CF_3 - X$ при условии, что $\Delta H(CF_3) = -119$ *калл*, даны в пятом столбце табл. 2. Результаты приведенного пересчета показывают, что величина 118 *ккал* ближе к истинному значению $D(CF_3 - F)$, чем величина 123 *ккал*.

Чтобы оценить величину $D(CH_3 - F)$, рассмотрим данные, приведенные в табл. 3. Табл. 3 построена на основании данных, приведенных в табл. 2, а также данных, взятых из работ [4, 9, 10].

Таблица 3

$D(R_F - X) - D(R_H - X)$	ΔD, ккал
$D(CF_3 - H) - D(CH_3 - H)$	2
$D(CF_3 - Cl) - D(CH_3 - Cl)$	0
$D(CF_3 - Br) - D(CH_3 - Br)$	—2
$D(CF_3 - J) - D(CH_3 - J)$	4
$D(n\text{-}FC_6H_4 - Br) - D(HC_6H_4 - Br)$	—0,5
$D(o\text{-}FC_6H_4CH_2 - H) - D(HC_6H_4CH_2 - H)$	0,5
$D(m\text{-}FC_6H_4CH_2 - H) - D(HC_6H_4CH_2 - H)$	0,5
$D(n\text{-}FC_6H_4CH_2 - H) - D(HC_6H_4CH_2 - H)$	0,5

Видно, что в пределах погрешностей опытных значений энергий разрыва связей замена атома F на H не влияет на величину $D(R - X)$, т. е. атомы F и атомы H как заместители оказывают примерно одинаковое влияние на прочность разрываемых связей*.

Высказанное нами предположение подтверждается результатами работы Рабиновича и Рида [7]. Эти авторы, исследуя реакции паров Na с CF_3Cl, CH_2FCl, CHF_2Cl и CH_3Cl, нашли в пределах погрешности опыта, что энергии активации всех этих реакций одинаковы. Постоянство энергий активации при одном и том же механизме элементарного акта:

$$Na + R_iCl \rightarrow NaCl + R_i ,$$

свидетельствует, в соответствии с соотношением Поляньи, о постоянстве энергий разрываемых связей C—Cl.

Разумно поэтому, как нам кажется, предположить, что $D(CH_3 - F) \approx D(CF_3 - F) \approx 118$ *ккал*, а не 107 *ккал*, как было найдено в [1].

Исходя из величины $D(CH_3 - F) = 118$ *ккал*, нетрудно рассчитать теплоту образования CH_3F. Она оказывается равной 69 *ккал*. Замена

* По-видимому $D(R_H - X)$ несколько (в пределах 1—2 *ккал*) больше, чем $D(R_H - X)$.

атома H в метане на атом F приводит к изменению теплоты образования на 51 *ккал*. Основываясь на этом, для теплоты образования, например, CF_3H, получаем 171 *ккал*. Эта величина хорошо согласуется с величиной 169 *ккал*, приведенной в табл. 1. В табл. 4 приведены энергии разрыва C—F связей в некоторых монофторпроизводных углеводородов, рассчитанные термохимически; причем теплоты образования RF вычислялись в предположении, что замене атома H на F в углеводороде соответствует изменение в теплоте образования на 1 *ккал*.

Таблица 4

RF	$\Delta H(R)$,* *ккал*	$\Delta H(RF)$, *ккал*	$D(R-F)$, *ккал*
CH_3F	31	—69	118
C_2H_5F	25	—71	114
н-C_3H_7F	18	—76	112
изо-C_3H_7F	12	—76	106
трет-C_4H_9F	3	—83	104

* Теплоты образования радикалов R взяты из [4].

Разумеется, оценка $D(C-F)$ во фторидах, начиная с C_2H_5F и ниже, более груба, чем для CH_3F.

Луфт [11], идя иным путем, оценивает величину $D(CH_3-F) = 117$ *ккал*. Следует заметить, однако, что ряд других величин, оцененных Луфтом, значительно расходится с опытными данными. Так он оценивает $D(CF_3-F)$ и $D(CF_3-Cl)$, как 138 и 100 *ккал* соответственно. Эти величины значительно выше приведенных в табл. 2 опытных величин. Кроме того, оцененная им величина $D(CH_3-F) = 117$ *ккал* не соответствует оцененной им же теплоте образования фтористого метила, равной 60 *ккал*. Действительно:

$$\Delta H(CH_3F) = \Delta H(CH_3) + \Delta H(F) - 117$$
$$-60 \neq 32 + 18 - 117.$$

Замена атомов H на F, по-видимому, должна мало влиять и на энергии разрыва C — C связей. Притчард и Тротман-Дикенсон [12] оценили $D(C-C)$ в циклобутане как 74 *ккал*.

В свете всего сказанного можно ожидать, что энергия разрыва C —C связи в октафторциклобутане будет также равна 74 *ккал*. Экспериментально было найдено [13], что термический распад октафторциклобутана идет по закону первого порядка с энергией активации = 74,1 *ккал*. Авторы [13] отмечают осложнения в протекании реакции, характерные для радикальных реакций, и делают вывод, что термический распад октафторциклобутана протекает по радикальному механизму, причем первичным актом реакции является разрыв C—C связи. Следовательно, определенная ими величина $E = 74,1$ *ккал* соответствует энергии разрыва C—C связи в октафторциклобутане.

Выводы

1. Критически рассмотрен имеющийся материал по величинам энергий разрыва C — F связей.
2. Высказано предположение об одинаковом влиянии H и F атомов как заместителей на прочность связи C — X в различных органических молекулах.
3. Оценены энергии связи C—F и рассчитаны теплоты образования CH_3F, C_2H_5F, *н*-C_3H_7F, *изо*-C_3H_7F, *трет*-C_4H_9F.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
5.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. F. P. Lossing, K. U. Ingold, J. H. S. Henderson, J. Chem Phys., **22**, 1489, 1954.
2. J. B. Farmer, J. H. S. Henderson, F. P. Lossing, D. H. Marsden, J. Chem. Phys., **24**, 348, 1956.
3. J. W. Warren, Y. D. Craggs, Mass Spectrometry, 1952.
4. M. Szwarc, Chem. Revs, **47**, 75, 1950.

5. F. W. Kirkbride, F. B. Davidson, Nature, 174, 79, 1954.
6. C. O. Pritchard, H. O. Pritchard, H. I. Smith, A. F. Trotman-Dickenson, Chem. a. Ind., 896, 1955.
7. B. S. Rabinovitch, Y. F. Reed, J. Chem. Phys., 22, 2092, 1954.
8. M. Szwarc, A. H. Sehon, J. Chem. Phys., 19, 656, 1951.
9. Т. Коттрелл, Прочность химических связей, ИИЛ, 1956.
10. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1954.
11. N. W. Luft, J. Chem. Phys., 23, 973, 1955.
12. H. O. Pritchard, A. F. Trotman-Dickenson, Chem. a. Ind., 1046, 1954.
13. H. O. Pritchard, J. Amer. Chem., Soc., 78, 1002, 1956.

THE ENERGY OF RUPTURE OF THE C — F BOND

V. I. Vedeneev **and** ***A. P. Purmal'*** *(Moscow)*

Summary

A critical survey of the reported data on the energies of rupture of the R — X bond in different halogen substituted hydrocarbons leads to the assumption that H and F atoms as substituents have the same effect on the strength of the bond. On this basis the value of the bond energy of C — F in CH_3F and in a number of other fluorohydrocarbons has been estimated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 7

РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ЦИКЛОГЕКСАНЕ

Д. С. Циклис и *Г. М. Светлова*

В литературе отсутствуют данные о растворимости хлора, хлористого водорода, хлористого нитрозила, окиси азота и сероводорода в циклогексане *. С целью получения этих данных была поставлена настоящая работа.

Экспериментальная часть

Растворимость вышеперечисленных веществ в циклогексане определялась статическим методом путем измерения общего давления над раствором при определенных температуре и концентрации раствора.

Экспериментальная установка (рис. 1) состояла из пробирки *1* с пришлифованным краном *2*, стеклянного манометра *3*, приемника *4*, ртутного манометра *5* и дозирующей колбы *6*.

Принцип примененного метода заключается в том, что в пробирку *1* вносят определенное количество циклогексана, а затем из взвешенной колбы *6* впускают в пробирку исследуемый газ. По убыли в весе колбы *6* можно подсчитать, сколько газа вошло в пробирку. Перемешав содержимое пробирки мешалкой *7*, измеряют давление в системе и определяют парциальное давление газа, которому соответствует данная растворимость этого газа в циклогексане.

Манометр *3* состоит из стеклянной геликоидальной пружины *10*, на которой укреплено зеркальце *11*. При изменении давления в пробирке и в соединенной с ней пружине последняя раскручивается или скручивается (в зависимости от того, в какой части манометра давление больше) и поворачивает зеркальце. При этом луч света, идущий от светителя *12* и отражаемый зеркальцем *11* на шкалу *13* в виде светового пятна с продольной чертой, движется по шкале. Стеклянный манометр является нуль-прибором, позволяющим измерять при помощи ртутного манометра давление агрессивных веществ, какими являются исследованные нами газы. Изменяя давление воздуха в приемнике *4*, устанавливают черту на нулевое положение. При этом давление, указываемое манометром *5*, равно давлению в пробирке.

Циклогексан, находящийся в пробирке *1*, замораживают, откачивают воздух из пробирки и дуги манометра, размораживают циклогексан, измеряют давление его пара и сравнивают с литературными данными. Для полного удаления воздуха процедуру откачки повторяют два — три раза.

Затем откачивают воздух из трубок, соединяющих колбу *6* с пробиркой, устанавливают световое пятно на нулевое положение и впускают исследуемый газ из колбы *6* в трубки, ведущие к пробирке. Закрывают колбу и поворотом кран-шлифа впускают газ из трубок в пробирку. Перемешивают содержимое пробирки магнитной мешалкой до тех пор, пока не окончится растворение газа в циклогексане, о чем судят по движению светового пятна на шкале. Затем производят второй впуск и так далее, пока не сравняются давления в колбе *6* и пробирке. Далее устанавливают световое пятно на нуль и производят отсчет давления на ртутном манометре. Затем изменяют температуру термостата и снова производят измерения давления. После окончания измерений колбу *6* взвешивают. Сосуд *14* наполнен едким калием и служит для предотвращения попадания агрессивных газов в вакуум-насос. Для этой же цели предназначена ловушка *15*, охлаждаемая жидким азотом.

Температура термостата регулируется с точностью до $\pm 0,1°C$ контактным термометром.

В процессе опыта опрделяют количество газа, выпущенного из колбы *6*, общее

---

* Мы нашли только одну работу [1], в которой приведены данные о растворимости хлористого водорода и сероводорода в циклогексане при 20 С и 760 *мм* рт. ст.

** Вследствие малой растворимости окиси азота в циклогексане ошибка при определении убыли в весе колбы *6* велика. Поэтому окись азота дозировали в пробирку не из колбы *6*, а из бюретки, определяя количество газа, вошедшего в систему, по изменению уровня ртути в бюретке.

давление над раствором газа в циклогексане при температуре опыта, количество циклогексана в пробирке и давление его пара.

В пробирке над жидким раствором находится нерастворенный в циклогексане газ. Вычисляют объем газовой фазы по емкости пробирки и дуги манометра и объему загруженного циклогексана. Далее по уравнению состояния со вторым вириальным коэффициентом рассчитывают мольный объем газа при давлении и температуре опыта и его количество в газовой фазе и определяют, сколько газа растворилось в циклогексане.

Количество газа, впущенное в пробирку, рассчитывают по убыли в весе колбы* *6* за вычетом количества газа, оставшегося в соединительных трубках, емкость которых известна.

В тех случаях, когда раствор газа в циклогексане достигает больших концентраций, необходимо учитывать понижение давления пара циклогексана над раствором.

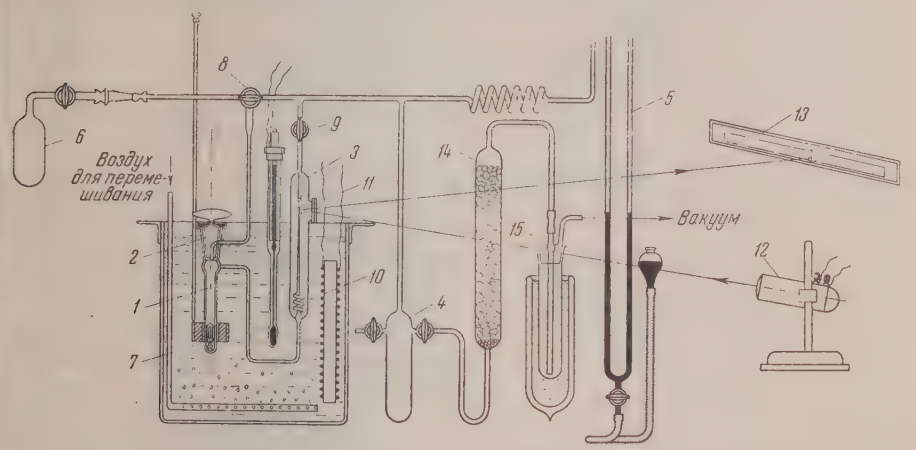


Рис. 1. Установка для определения растворимости газов в циклогексане

Для исследования был применен циклогексан, очищенный адсорбцией на силикагеле и дважды перегнанный **.

Хлористый водород и другие исследуемые газы освобождали от примесей воды и инертных газов. Для этого газы охлаждали до температуры —50—60° С. При этом пары воды затвердевали, а газ перегоняли в колбу, находящуюся при температуре жидкого азота.

Таблица 1

Растворимость газов в циклогексане
(мольная доля·10^3)

p^*, *мм* рт. ст.	HCl			Cl_2			NOCl			NO			H_2S		
	10°	20°	40°	10°	20°	40°	10°	20°	40°	10°	20°	40°	10°	20°	40°
100	2,8	2,4	1,8	12,9	9,2	6,1	16,8	13,0	8,0	0,30	0,26	0,25	3,4	2,4	2,0
200	5,5	4,7	3,5	28,7	20,0	13,4	35,0	26,8	16,2	0,59	0,51	0,49	7,6	5,8	4,6
300	8,3	7,1	5,3	46,5	32,1	21,3	55,0	40,5	25,7	0,89	0,77	0,74	12,6	10,0	8,0
400	11,1	9,4	7,1	69,2	47,2	30,0	79,9	58,2	35,0	1,19	1,03	0,99	18,6	15,4	12,2
500	13,1	11,0	8,8	110	69,9	40,0	111	80,0	46,1	1,48	1,28	1,23	26,5	21,8	17,0
600	16 6	14,2	10,5		111	51,5		170	58,3	1,78	1,54	1,48	33,4	29,0	22,4
700	19,4	16,5	12,3			66.5			73,5	2,08	1,80	1,73	42,4	37,0	28,8
800	12,2	18,9	14,1			86,7			91,0	2,37	2,06	1,99	52,4	45,8	36,0

* Парциальное давление газа.

Колбу с затвердевшим газом эвакуировали до остаточного давления ~0,5 *мм* рт. ст. и при этом удаляли из нее следы инертных газов. Затем нагревали колбу до температуры, при которой исследуемый газ имеет давление пара, равное атмосферному давлению, и наполняли колбу *6*.

* При взвешивании колбы *6* необходимо определять ее истинные веса [2].
** Очищенный циклогексан был представлен нам Г. А. Сориной.

[illegible] щелочью.

[illegible]

Обсуждение результатов

[illegible] этих газов в циклогексане.

[illegible]

$$\lg K = 6.605 - (580.5/T) \quad (1)$$

[illegible]

Таблица 1

[illegible]

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

[illegible] фициента Генри окиси азота дается [illegible]

$$\lg K = 6.350 - (232.7/T). \quad (2)$$

[illegible] зила, хлора и сероводорода увеличи- [illegible]

$$RT\ln f_2 = RT\ln K(p,T)N_2 - A(p,T)(1-N_1^2), \quad (3)$$

[illegible] ном давлении) зависимостью коэффициентов Генри и A от давления, и, так как при равновесии летучести компонента в газовой и жидкой фазах равны, получим*

$$\lg(p_2/N_2) = \lg K - B(1 - N_1^2), \quad (4)$$

где $B = A/2.303\,RT$.

Точки в координатах $\lg(p_2/N_2)$ — $(1 - N_1^2)$ должны лечь на прямую. На рис. 2 приведены соответствующие [illegible]

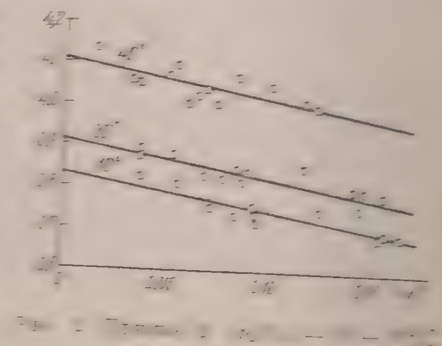


Рис. 2. [illegible]

[illegible]

$$\lg K = 6.639 - (511.1/T). \quad (5)$$

В табл. 1 приведены значения коэффициентов Генри и B для хлористого нитрозила, хлора и сероводорода.



* [illegible]

Температурная зависимость коэффициента Генри для хлора

$$\lg K = 7.39 - (978.0/T). \qquad (5)$$

Температурная зависимость коэффициента Генри сероводорода

$$\lg K = 5.75 - (353.3/T). \qquad (6)$$

Таблица 3

Коэффициенты Генри, мм рт. ст./мольная доля, константы A, [illegible] и [illegible] хлористого нитрозила, хлора и сероводорода

Газ	Величина	t, °C		
		[illegible]	[illegible]	[illegible]
Хлористый нитрозил	K	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	A	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Хлор	K	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	A	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Сероводород	K	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	A	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

В табл. 4 приведены вычисленные нами теплоты растворения исследованных газов в циклогексане.

Мы оценили погрешность наших данных, вычисляя среднее квадратичное отклонение экспериментальных точек от прямой, [illegible]

Таблица 4

Теплоты растворения газов в циклогексане, [illegible]

Газ	[illegible]	[illegible]	[illegible]
$NOCl$	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Cl_2	[illegible]	[illegible]	[illegible]
H_2S	−2300		

[illegible] Отклонение колеблется от 1% для хлористого нитрозила до 10—15% для остальных газов.

Авторы благодарят [illegible] за постоянное внимание к работе и помощь.

Выводы

1. Определена растворимость [illegible] в циклогексане при [illegible] и температурах [illegible]

2. Растворимость всех газов уменьшается с увеличением температуры.

3. Растворимость [illegible] подчиняется закону Генри.

4. Растворимость остальных газов [illegible]

5. Вычислены теплоты растворения исследованных газов в циклогексане.

[illegible]

[illegible]

ЛИТЕРАТУРА

1. Bell, J. Chem. Soc., 1377, 1931.
2. Д. И. Менделеев, Сочинения, т. IV, Ленинград, 1937.
3. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях.

A STUDY OF THE SOLUBILITY OF GASES IN CYCLOHEXANE

D. S. Tsiklis and *G. M. Svetlova* (*Moscow*)

Summary

The solubility of hydrogen chloride, nitrosyl chloride, chlorine, nitrogen oxide and hydrogen sulfide has been determined for pressures up to 760 *mm* Hg and temperatures 10, 20 and 40° C.

Hydrogen chloride and nitrogen oxide solubilities obey Henry's law. The pressure dependence of nitrosyl chloride, chlorine and hydrogen sulfide may be expressed by the Krichevskiǐ — Ilyinskaya equation.

Chlorine is the most and nitrogen oxide is the least soluble of the gases. The heats of solution of the gases in cyclohexane have been calculated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 № 7

ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ; ЗНАЧЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ

Я. П. Гохштейн

Настоящая статья является продолжением предыдущих работ [1—5] и посвящена анализу осциллограмм, как результата взаимодействия элементов ячейки и прибора.

Емкостный ток растущей капли

Емкость C капли, уподобленной сферическому конденсатору, определяется произведением двух величин: площади $s = 4\pi r^2$ и удельной емкости $C_d = \varepsilon/\Delta r$. Здесь ε — диэлектрическая постоянная и Δr — расстояние между обкладками двойного слоя. Площадь капли s возрастает со временем, C_d зависит от потенциала [6]. Изменение заряда капли $Q = sC_dU$ во времени есть емкостный ток:

$$i_c = \frac{dQ}{dt} = \frac{ds}{dt}C_dU + \frac{dU}{dt}sC_d + \frac{dC_d}{dU}\frac{dU}{dt}sU. \qquad (1)$$

В обычной полярографии с постоянным потенциалом ($dU/dt = 0$) емкостный ток, или ток заряжения, определяется первым слагаемым. В осциллографической полярографии второй и третий члены отличны от нуля и делают емкостный ток чрезвычайно большим. Роль первого члена велика лишь в начале роста капли, так как $ds/dt \sim t^{1/3}$. При этом дифференциальная емкость определяется по разности регистрируемого тока i и тока роста капли g, найденного из вычислений,

$$C_d = \frac{i - g}{s\frac{dU}{dt}}. \qquad (2)$$

В конце роста капли с периодом 30 сек. g составляет доли процента от i и может быть в формуле (2) опущено. Влияние g видно из осциллограмм (рис. 1, *а* и *б*).

Интерпретация осциллограмм

Будем различать два случая эквивалентной цепи: один соответствует потенциалам, при которых не происходит электрохимических превращений (рис. 2, *а*), второй — интервалу напряжений, где это условие не выполнено (рис. 2, *б*). При переходе через границу этих двух случаев все параметры эквивалентной цепи меняются.

При составлении уравнений для цепей рис. 2, *а* и *б* емкость будем считать линейно меняющейся с потенциалом в узком интервале напряжений; в частности, в интервалах, где это изменение мало, им можно ввиду устойчивости решения пренебречь и считать емкость постоянной. Это важно при точных определениях емкости. Там, где необходима качественная оценка, можно выводы распространить на импульсы любой амплитуды. Заметим, что в последнем случае также возможно количественное определение емкости и сопротивления, однако ввиду того, что эти два элемента во времени представляют инерционную систему, то в точности эти данные

будут уступать значениям, полученным при малых амплитудах переменного напряжения.

Для цепи рис. 2, *а* уравнения, связывающие ток i с дифференциальной или интегральной емкостями, можно записать в виде:

$$Ri + \int \frac{i}{C_d} dt = U; \quad Ri + \frac{1}{C_i} \int i dt = U, \tag{3}$$

$$\frac{di}{dt} + \frac{i}{RC} = \frac{dU}{dt} \frac{1}{R}. \tag{4}$$

Для потенциала, линейно меняющегося во времени со скоростью v (V/сек.) и при $C_d = \text{const}$, общим решением этих уравнений будет

$$i = vC + ke^{-t/RC}, \tag{5}$$

здесь k — произвольная постоянная.

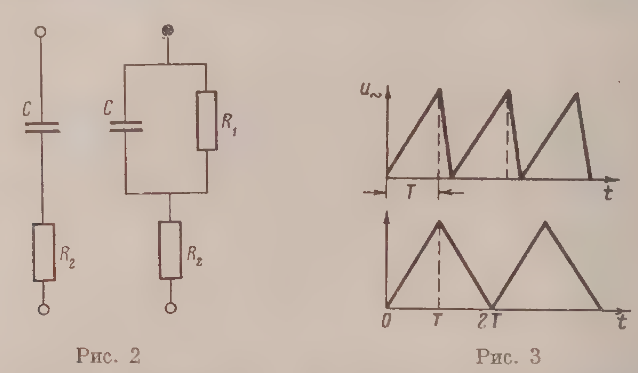


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. *а* — эквивалентная схема ячейки при отсутствии электрохимической реакции; *б* — эквивалентная схема ячейки, в которой происходит электрохимическая реакция

Рис. 3. Линейные импульсы напряжения

Если считать ток в начальный момент равным нулю, то получим тривиальное уравнение

$$i = vC\left(1 - e^{-t/RC}\right). \tag{6}$$

Уравнению цепи рис. 2, *б*

$$\frac{di}{dt} + \frac{i}{C}\left(\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_1}\right) = \frac{v}{r_2} + \frac{vt}{r_2 r_1 C} \tag{7}$$

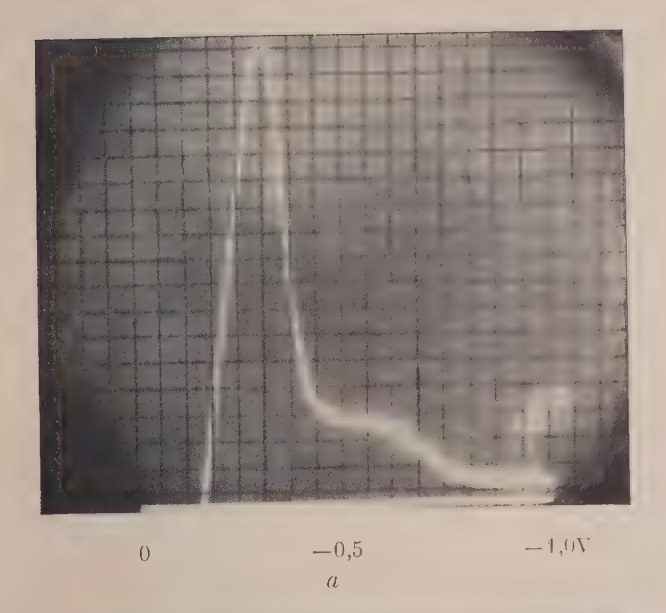
и тем же начальным условиям отвечает решение

$$i = \frac{vt}{r_1 + r_2} + \frac{vC}{\left(1 + \frac{r_2}{r_1}\right)^2}\left\{1 - \exp\left[-\frac{t}{C}\left(\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_1}\right)\right]\right\}. \tag{8}$$

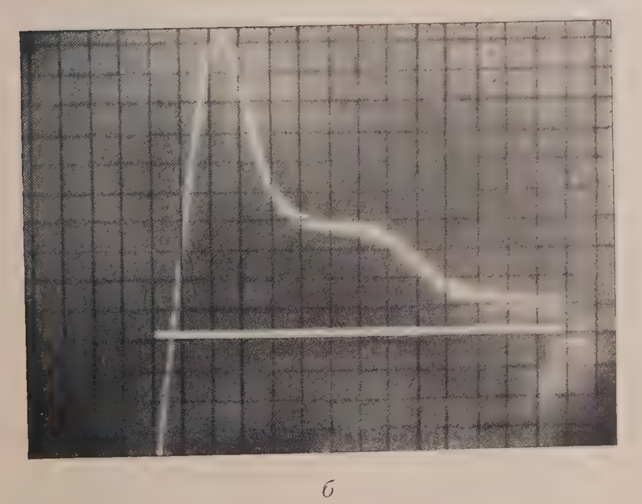
Уже сейчас может быть получен ряд выводов о том, как нужно рассматривать токи на осциллограммах, однако, мы отложим их до получения более приемлемых уравнений.

Дело в том, что периодичность импульсов напряжения влияет на осциллограмму не только там, где идет необратимый процесс, но и сказывается весьма существенно на начальных данных, независимо от того, повторяется состояние электрода от импульса к импульсу или нет. Из линейных импульсов напряжения большое распространение имеют пилообразные и треугольные, являющиеся частным случаем первых (рис. 3).

Левые части дифференциальных уравнений (3) и (7) будут справедливы и для периодического напряжения.

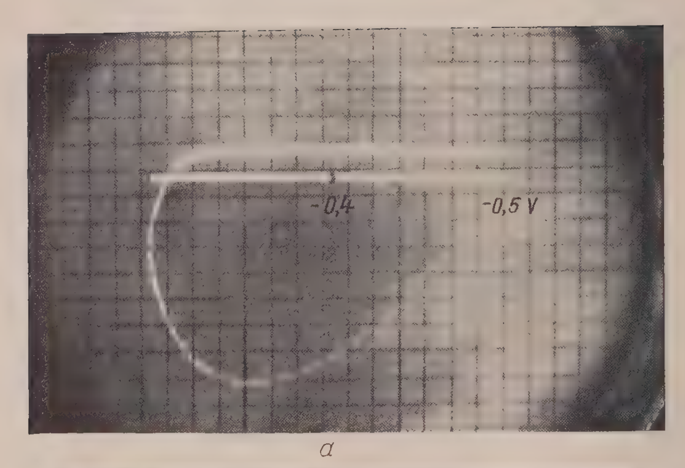


a

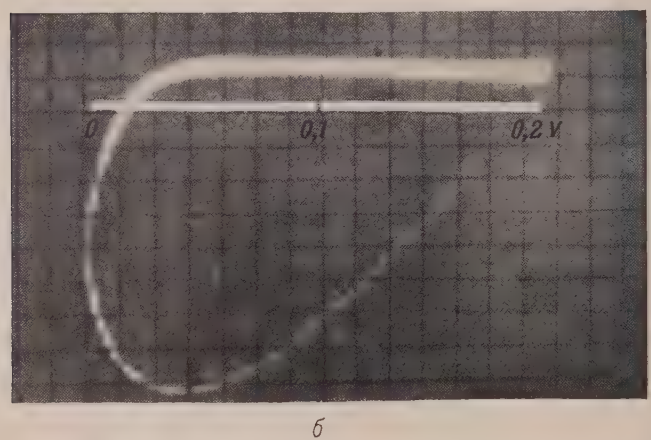


б

Рис. 1. 0,1 *M* KCl; $U_{\sim} = 0{,}5$ V; $U_{=} = -0{,}5$ V; $U_{развертки} = 1{,}0$ V; *a* — через 0,1 сек после отрыва капли; *б* — через 18 сек. после отрыва капли



а



б

Рис. 5. *а*—осциллограмма 0,1 *М* KCl; $U_{=} = -0{,}4$ V; $U_{\sim} = 0{,}1$ V; $U_{\text{развертки}} = 0{,}2$ V; *б* — осциллограмма постоянной емкости, близкой к емкости капли

В правых частях vt должно быть заменено периодической функцией с полупериодом T, равным времени одной развертки T. Ниже решение проведем для треугольных импульсов и затем результаты обобщим для пилы с любым отношением времени прямой и обратной развертки.

Представим напряжение $U = vt$ в виде ряда по косинусам в интервале $(0,\ T)$:

$$U = v\left[\frac{T}{2} - \frac{4T}{\pi^2}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{\cos(2k-1)\pi\frac{t}{T}}{(2k-1)^2}\right]_{(-\infty<t<+\infty)}. \tag{9}$$

Решим сначала уравнение (3). Подставив в него значение

$$\frac{dU}{dt} = \frac{4v}{\pi}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{\sin(2k-1)\pi\frac{t}{T}}{2k-1},$$

получим общее решение

$$i = \frac{4v}{\pi R}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{\frac{1}{CR(2k-1)}\sin(2k-1)\frac{\pi}{T}t - \frac{\pi}{T}\cos(2k-1)\frac{\pi}{T}t}{\left(\frac{1}{CR}\right)^2 + (2k-1)^2\frac{\pi^2}{T^2}} + ke^{-t/CR}$$

или

$$i = -\frac{4v}{\pi R}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{\cos\left[(2k-1)\frac{\pi}{T}t - \gamma\right]}{(2k-1)\left[\left(\frac{1}{CR}\right)^2 + (2k-1)^2\frac{\pi^2}{T^2}\right]^{1/2}} + ke^{-t/CR} \tag{10}$$

$$[\gamma(kT) = 0],$$

k — произвольная постоянная.

Таким громоздким решением мы удовлетвориться не можем, тем более, что, как мы сейчас увидим, существует аналитическое выражение для i, содержащее только элементарные функции.

Для этого используем полученное решение (10) для определения начальных данных к уравнению (3), из которого оно само было получено. Чтобы исключить из (10) произвольное k, положим $t = -\infty$, что соответствует такому удалению от начала периодического процесса, при котором влияние начала исчезает. Тогда (10) перепишется без последнего члена.

Полагая в этом выражении

$$t = nT\ (n = 0,\ 1,\ 2, \ldots),$$

найдем краевые значения тока

$$i(nT) = (-1)^{n+1}\frac{4v}{\pi R}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{\pi/T}{\left(\frac{1}{CR}\right)^2 + (2k-1)^2\frac{\pi^2}{T^2}}. \tag{11}$$

Деля числитель и знаменатель на π^2/T^2, придем к выражению

$$i(nT) = (-1)^{n+1}\frac{4vT}{\pi^2 R}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{\left(\frac{T}{\pi CR}\right)^2 + (2k-1)^2}. \tag{12}$$

Соотношения (11) достаточно для решения уравнения (3). Однако, так как сумма из выражений (11) и (12) встречается и в более сложных

случаях, то остановимся на ее вычислении. Обозначив

$$\left(\frac{T}{\pi CR}\right)^2 = a^2, \tag{13}$$

будем искать точное выражение для

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{a^2 + (2k-1)^2}. \tag{14}$$

Для этого составим дифференциальное уравнение

$$\frac{dy}{dx} + ay = 1 \tag{15}$$

и определим его общее решение с произвольным постоянным C^*

$$y = \frac{1}{a} + C^* e^{-ax}. \tag{16}$$

Далее разложим единицу из правой части (15) в ряд Фурье на интервале $(0, \pi)$ и определим частное решение уравнения (15) с разложенной правой частью

$$y' + ay = \frac{4}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin (2k-1) x}{2k-1}.$$

Положим в этом решении произвольную постоянную, равной нулю. Тогда частным решением будет

$$y = \frac{4}{\pi} \frac{a \sin (2k-1) x - (2k-1) \cos (2k-1) x}{(2k-1) [a^2 + (2k-1)^2]}.$$

Давая x значения 0 и π, найдем

$$y(0) = -y(\pi) = -\frac{4}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{a^2 + (2k-1)^2}. \tag{17}$$

Используя одно из равенств (17)

$$y(0) = -y(\pi)$$

в сочетании с уравнением (15), легко найдем $y(0)$ и $y(\pi)$.

Действительно, подставляя в общее решение (16) порознь

$$y(0) = -m \text{ и } y(\pi) = m,$$

получим систему

$$-m = \frac{1}{a} + C^*,$$

$$m = \frac{1}{a} + C^* e^{-a\pi},$$

из которой определим значения произвольной постоянной C^* и искомой величины m:

$$m = y(\pi) = \frac{1}{a} \frac{e^{a\pi} - 1}{e^{a\pi} + 1}.$$

Отсюда и из (17) приходим к выражению для суммы

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{a^2 + (2k-1)^2} = \frac{\pi}{4a} \frac{e^{a\pi} - 1}{e^{a\pi} + 1}. \tag{18}$$

Подстановка a из (13) в (18) даст

$$i(0) = -i(T) = -vC\,\frac{e^{T/RC}-1}{e^{T/RC}+1}\,. \qquad (19)$$

Последнее в совокупности с общим решением (5) уравнения (3) приводит к окончательному выражению для емкостного тока схемы рис. 2,*a*:

$$i = vC\left(1 - \frac{2e^{(T-t)/RC}}{e^{T/RC}+1}\right), \qquad (20)$$

иллюстрированному на рис. 4.

Пользуясь уравнением (20) и осциллограммой емкостного тока, можно определить емкость двойного слоя, как будет показано ниже.

Из (19) и (20) вытекает, что в начальный момент развертки, когда напряжение $U = vt$ равно нулю, ток не равен нулю и принимает отрицательное значение. (Мы здесь наблюдаем свойственную переменному току разность фаз между напряжением и током.) Это значение всегда меньше, чем vC, так как

$$\frac{e^{T/RC}-1}{e^{T/RC}+1} < 1.$$

При больших значениях T/RC эта величина близка к единице.

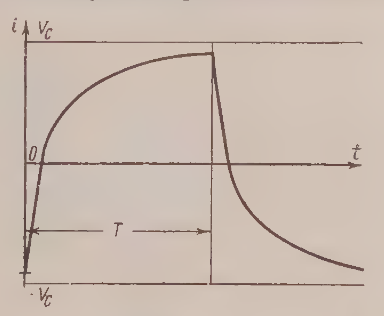


Рис. 4. Зависимость i от t при накладывании на ячейку линейных импульсов напряжения

Если в цепи рис. 2,*a* оставить только сопротивление, что имеет место при калибровочных опытах, то значению $U = 0$ должно отвечать $i = 0$. Это выполняется для прибора с усилителем постоянного тока.

Однако, если в приборе используется усилитель переменного тока, где на каком-либо участке канала стоит конденсатор, то это соответствие нарушится. Действительно, переходя в (19) к пределу при $C \to \infty$ имеем

$$i(0) = -\lim_{C\to\infty} vC\,\frac{e^{T/RC}-1}{e^{T/RC}+1} = -\frac{1}{2}\frac{vT}{R}\,,$$

аналогично

$$i(T) = \frac{1}{2}\frac{vT}{R}.$$

Это обстоятельство существенно отличает осциллограмму усилителя переменного тока от осциллограммы, снятой на приборе с усилителем постоянного тока. Описанное различие нужно учитывать там, где в схему включается r_1, т. е. происходит электрохимическая реакция. Тогда на первой осциллограмме с емкостным током складывается ток, пробегающий на интервале (0, T) значения от $-\frac{1}{2}\frac{vT}{R}$ до $\frac{1}{2}\frac{vT}{R}$, на второй — от нуля до $\frac{vT}{R}$.

Различие усугубляется еще тем, что R для прямой развертки может отличаться от R обратной.

Поступая аналогичным образом для тока схемы рис. 2, *б* будем иметь

$$i = \frac{vt}{r_1 + r_2} + \frac{vC}{\left(1 + \frac{r_2}{r_1}\right)^2}\left[1 - \frac{2e^{\frac{T-t}{C}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)}}{e^{\frac{T}{C}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)} + 1}\right]. \tag{21}$$

Это решение можно было бы получить и другим путем, используя результат (20) и линейность уравнения (7).

Первый член в уравнении (21) меняется при переходе от усилителя постоянного к усилителю переменного тока. Характер различия был освещен выше.

В общем случае пилообразных импульсов приемлем тот же способ решения. Обозначим всегда известное отношение $-i(0)/i(T)$ через λ. Тогда уравнения (5), в сочетании с граничным условием:

$$i(0) = -\lambda i(T),$$

даст выражение для тока

$$i = vC\left[1 - \frac{(1+\lambda)\, e^{(T-t)/RC}}{e^{T/RC} + \lambda}\right]. \tag{22}$$

На рис. 5,*а* приведена осциллограмма очишенного от кислорода раствора $10^{-1}\,M$ KCl для пилы с амплитудой $U_{\sim} = 0{,}1$ V и постоянной составляющей $U_{=} = -0{,}4$ V, которой соответствует дифференциальная емкость $C_d = 39{,}48\ \mu$F/*см*². Для этого случая $\lambda = 6$.

На рис. 5, *б* изображена осциллограмма постоянной емкости, близкой к емкости капли при $C_d = 39\ \mu$F/*см*². Сравнение обоих осциллограмм подтверждает предположение о том, что всегда можно практически выбрать интервал, на котором емкость C_d ведет себя аналогично постоянной.

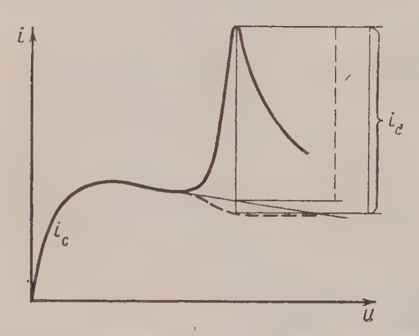


Рис. 6 Емкостный ток в момент восстановления

Обратимся теперь к уравнению (21), позволяющему точно разложить осциллограмму на составляющие токи. Первое из его слагаемых представляет диффузионный ток, второе — емкостный. Нетрудно заметить, что вместо алгебраического сложения этих двух токов, которым пользуются при их вычислении из осциллограмм [7], мы имеем здесь сложение по более сложному закону. Диффузионный ток, определенный простым вычитанием в предположении, что емкостный и диффузионный токи не зависят друг от друга, представлен на рис. 6 стрелкой между общим током (сплошная линия) и первоначальным емкостным током (тонкая прямая). Однако, как следует из (21), во время восстановления емкостный ток меньше своего предполагаемого значения в $\left(1 + \frac{r_2}{r_1}\right)^2$ раз. Поэтому, если изобразить его график на том же рисунке пунктирной линией, то точная величина диффузионного тока i_d определится фигурной скобкой. Таким образом часто употреблявшаяся для определения i_d схема простого сложения не приемлема для точного вычисления и дает заниженные значения. Простое продолжение емкостного тока возможно только при $r_1 \to \infty$, т. е. в отсутствие электрохимического процесса. Следовательно, при расчете диффузионного тока необходимо оценить отношение сопротивления раствора к активной части импеданса Фарадея.

Для $dU/dt<0$, что выполняется при снятии анодных волн, емкостный ток обратен току катодного процесса; соответственно меняются и знаки в формулах.

Экспериментальное определение емкости двойного слоя на ртутном капельном электроде

Для точного определения емкости необходимо снимать осциллограммы с амплитудой импульса не больше 0,05—0,1V. Исследование больших промежутков потенциала достигается при этом изменением постоянной составляющей напряжения. Определения должны проводиться на медленно капающем катоде. Снятые осциллограммы калибруются по известной емкости, которая включается вместо ячейки. Найденные таким образом значения будут близки к дифференциальной емкости C_d. Это непосредственно следует из того, что C_d является пределом интегральной емкости на малом интервале потенциала [8].

Ниже приводятся примеры определения дифференциальной емкости в растворах 0,1 *M* KCl и 0,1 *M* KCl + 10^{-4} *M*$CdCl_2$, 1*N*H_2SO_4, свободных от кислорода.

Таблица 1

Зависимость дифференциальной емкости ртутного электрода от потенциала в 0,1 *M* KCl при 25°C;
$U_{\sim}$=0,1 V; $U_{развертки}$=0,2 V; C_k=1±0,04 μF ; i_k=4,36 μA (C_k = известная емкость)

Потенциал относительно нормального каломельного электрода φ, V	Площадь электрода s, см²	Емкостный ток i_c, μA	Найдено при помощи осциллографического полярографа C_d, μF/см²	По данным [9] C_d, μF/см²
—0,1	0,02899	6,37	50,39	45,80
—0,2	0,02929	5,03	39,40	38,30
—0,3	0,02950	4,79	37,24	38,94
—0,4	0,02974	5,03	38,79	39,01
—0,5	0,02974	3,78	29,15	30,50
—0,6	0,02959	3,35	25,96	23,00
—0,7	0,02944	2,91	22,89	20,04
—0,8	0,02929	2,58	20,20	18,40
—0,9	0,02914	2,35	18,49	17,15
—1,0	0,02869	2,01	16,06	16,40

Значения табл. 1 иллюстрируют удовлетворительное согласие между данными Грэма [9] и осциллографического метода. Отклонение от более точных данных этого автора вызвано экранировкой капли.

Данные табл. 2 показывают, что дифференциальная емкость ртутного электрода в 0,1 *M* KCl, содержащем Cd^{2+}, несколько выше, чем в том же растворе хлористого калия в отсутствие последнего.

Таблица 2

Зависимость дифференциальной емкости ртутного электрода от потенциала в 0,1 *M* KCl, содержанием 10^{-4}*M* Cd^{2+};
$U_{\sim}$=0,1 V; $U_{развертки}$=0,2 V; $C_к$=1±0,04 μF; $i_к$=4,36 μA

Потенциал относительно нормального каломельного электрода φ, V	Площадь электрода s, см²	Емкостный ток i_c, μA	Найдено при помощи осциллографического полярографа C_d, μF/см²
—0,10	0,02899	6,03	47,71
—0,15	0,02914	5,53	43,52
—0,20	0,02929	5,19	40,64
—0,30	0,02950	4,69	36,47
—0,40	0,02974	5,19	40,02
—0,45	0,02974	4,49	34,61
—0,50	0,02974	4,02	30,99

Таблица 3

Зависимость дифференциальной емкости ртутного электрода от потенциала в 1 $N H_2SO_4$ при 25°C; $U_\sim = 0,1$V;

$U_{развертки} = 0,2$ V; $C_к = 1 + 0,04$ μF; $i_k = 4,36$ μA

Потенциал относительно нормального каломельного электрода, φ, V	Площадь электрода s, $см^2$	Емкостный ток i_c, μA	Найдено при помощи осциллографического полярографа C_d, $μF/см^2$
—0,1	0,01883	3,42	41,65
—0,2	0,01974	2,91	33,81
—0,3	0,02092	2,57	28,18
—0,4	0,02145	2,91	31,12
—0,5	0,02065	3,08	34,21
—0,6	0,02047	3,25	36,42
—0,7	0,02127	3,08	33,22
—0,8	0,02139	2,65	28,41
—0,9	0,02092	2,22	24,34

Измерение сопротивления электролита по углу наклона кривой ток — напряжение. Из формулы (20) следует, что в начале подачи импульса график будет прямой. Если разложить (20) в ряд Тейлора по t и отбросить члены t^2 и выше, то получим

$$i(t) = -vC + \frac{2vt}{R}$$

или

$$\frac{di}{dt} = \frac{2v}{R} \tag{23}$$

Отсутствие в этой формуле емкости C, которая может меняться для различных электролитов и быть неизвестной, позволяет для любых электролитов определять сопротивление (рис. 7).

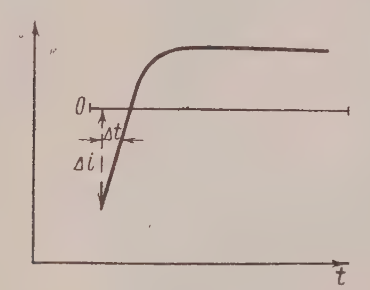


Рис. 7. Графический метод нахождения di/dt из осциллограммы, снятой для 0,1 M KCl при $U_\sim = 0,2$ V и $U_= = -0,4$ V

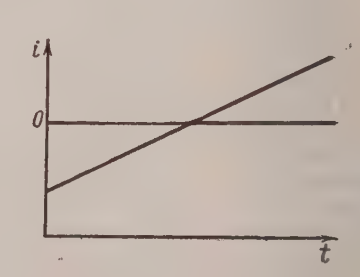


Рис. 8. Осциллограмма 10^{-5} $M Cd^{2+}$; $U_\sim = 0,2$ V; $U_= = -0,6$ V; частота 18 *гц*

Определение малых концентраций ионов. Малые концентрации

$$R = 2v \bigg/ \frac{di}{dt} \tag{24}$$

ионов можно определять, не прибегая к добавлению постороннего электролита и не подавая потенциала восстановления. Действительно, R в формуле (20) обратно пропорционально концентрации. Кроме того, R при малых концентрациях настолько велико, что линейный промежуток, о котором говорилось выше, распространяется на всю осциллограмму. Это видно из рис. 8, на котором изображена осциллограмма 10^{-5} $M Cd^{2+}$. Отсюда можно найти изложенным методом R и, следовательно, концентрацию.

Выводы

1. Предложен ряд уравнений, позволяющих интерпретировать осциллограммы, получающиеся на осциллографическом полярографе при подаче на электроды ячейки периодических треугольных и пилообразных импульсов.
2. Показана возможность определения параметров электролитической ячейки.
3. Определены дифференциальные емкости ртутного капельного электрода в 0,1 M KCl, в 0,1 M KCl, содержащем 10^{-4} $M Cd^{2+}$ и в 1 N H_2SO_4.

Академия наук СССР
Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского

Поступила
15.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. П. Гохштейн и Ю. А. Сурков, Ж. аналит. химии, 8, 323, 1953.
2. Я. П. Гохштейн и Ю. А. Сурков, Ж. аналит. химии, 9, 319, 1954.
3. Я. П. Гохштейн, С. И. Синякова и В. Д. Юхтанова, Ж. аналит. химии, 5, 255, 1954.
4. Я. П. Гохштейн, Заводск. лаборатория, 1, 38, 1956; 8, 988, 1957.
5. Я. П. Гохштейн, Ж. физ. химии, 30, 1584, 1956.
6. J. W. Loveland and P. J. Elving. J. Phys., Chem. 56, 250, 255, 1952.
7. Paul Delahay, New. instrumental methods in electrochemistry, 1954, 130.
8. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. И. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952, стр. 17—22; М. А. Ворсина и А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, 24, 918, 1939.
9. D. C. Grahame, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2975, 1949.

OSCILLOGRAPHIC POLAROGRAPHY

I. THE PARAMETERS OF THE ELECTROLYTIC CELL AND THEIR PARTICIPATION IN THE OVER-ALL CURRENT

Ya. P. Gokhshtein *(Moscow)*

Summary

In the report equations of oscillographic polarography are considered from the viewpoint of their solution and practical utilization.

Prior to the breaking off of the droplet the growth of the dropping cathode current is negligible.

The capacity and diffusion currents interfere on the oscillogram; neglection of this leads to erroneous results.

From the shape and size of the double layer charging curve one may determine the differential capacity and the resistance of the cell without the use of a special circuit.

Finally, the superposition of high frequency sinusoidul impulses on the saw tooth type of frequencies permits one to determine the capacity at the start of the reduction process.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ УРАНА НА РТУТНОМ КАТОДЕ

Г. С. Тюриков, К. И. Розенталь и В. И. Веселовский

Исследование ряда сложных окислительно-восстановительных реа ций, протекающих в водных растворах солей урана различной валетн сти, вызывает большой научный интерес.

Электрохимией урана занимался ряд исследователей [1—8]. Однак в настоящее время в литературе еще имеются противоречивые высказыва ния различных авторов о механизме и кинетике электрохимических реак ций, протекающих в водных растворах солей урана.

В данной работе [9] изучение этого комплекса вопросов проводилось н ртутном капельном катоде полярографическим методом. Кроме этого были измерены токи обмена электрохимических реакций:

$$UO_2^{2+} + e \rightleftarrows UO_2^{+} \text{ и } UO^{2+} + e \rightleftarrows UO^{+},$$

на стационарном ртутном электроде при поляризации его слабыми пере менными токами.

Полярограммы катодного восстановления уранил-ионов на ртутном капельно электроде снимались автоматически на полярографе Гейровского. Ртуть предварительн подвергалась тщательной очистке и двукратной перегонке в вакууме. Все опыть проводились в атмосфере водорода при постоянной температуре 25°±0,1° С. Измерения потенциала производились относительно нормального каломельного электрода*. Исходными реактивами служили трижды перегнанные кислоты H_2SO_4, HCl, $HClO_4$ и сернокислый, солянокислый и хлорнокислый уранил, приготовленные из трижды перекристаллизованного азотнокислого уранила при действии соответствующих концентрированных кислот при нагревании. Испытуемые растворы готовились на дважды перегнанной воде. Для подавления полярографических максимумов к испытуемому раствору добавлялось $1 \cdot 10^{-4}$ % тимола. Точность измерений составляла 1—2%.

Влияние концентрации H^+-ионов и природы аниона раствора на процесс катодного восстановления уранил-иона. На рис. 1—3 даны катодные полярограммы, полученные в умеренно-кислых растворах фона: H_2SO_4, HCl и $HClO_4$, содержащих $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ *M* UO_2^{2+}.

Таблица 1

Фон	Концентрация H^+, *N*	Первая волна		Вторая волна		Третья волна	
		$E_{1/2}$, V	i_d, μA	$E_{1/2}$ V	i_d, μA	$E_{1/2}$, V	i_d, μA
H_2SO_4	0,025—0,7	0,100	11—20	—0,600	9—6,4	—0,800	7,6—10,4
H_2SO_4	1	0,100	22	—	—	—0,820	10
H_2SO_4	5	0,125	12,6	—	—	—0,840	12,6
1*N* Na_2SO_4	—	0,100	9,3	—0,600	2,7	—	—
$HClO_4$	0,01—1	0,065	9,1	—0,650	16,5—22	—	—
$HClO_4$	2	0,055	11,5	—0,675	34,2	—	—
$HClO_4$	5	0,055	13	—	—	—	—
HCl	0,01—0,05	0,060	9,3	—0,500	7,6—8,1	—0,620	13,6—7,5
HCl	0,1—3	0,060—0,070	9,2—17	—	—	—0,650—0,670	18—34

* В работе все значения потенциала даны по отношению к нормальному потенциалу водородного электрода.

табл. 1 приведены величины $E_{1/2}$ и i_d, измеренные в указанных кисло-х при различной концентрации H^+-ионов и постоянной концентрации уранил-ионов, равной $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ M.

Как видно из табл. 1, на $I-E$ кривых, в зависимости от кислотности среды и природы аниона раствора, имеются три (умереннокислые растворы HCl и H_2SO_4) или две (сильнокислые растворы HCl, H_2SO_4 и

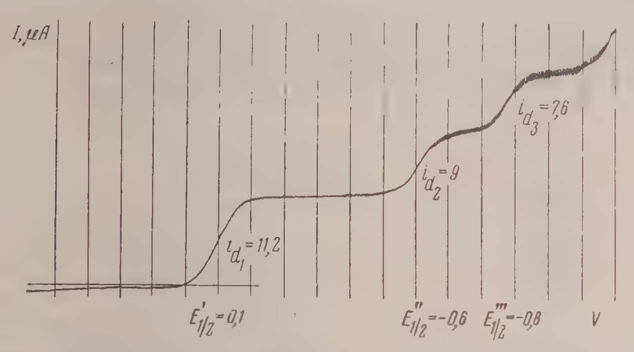


Рис. 1. Полярограмма катодного восстановления уранил-ионов в растворе 1,9×10⁻³ M UO_2SO_4 + 0,025 N H_2SO_4 + 0,1 N Na_2SO_4

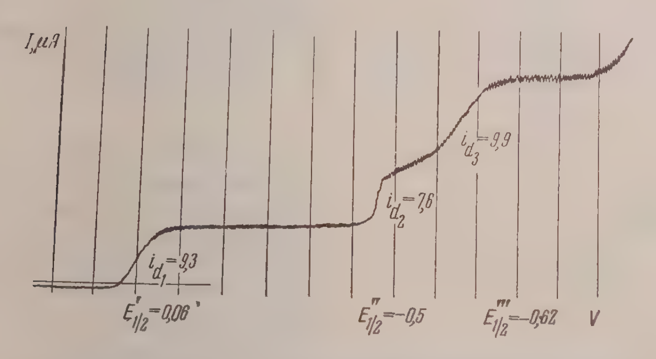


Рис. 2. Полярограмма катодного восстановления уранил-ионов в растворе 1,9×10⁻³ M UO_2Cl_2 + 0,025 N HCl + 0,1 N KCl

растворы $HClO_4$) полярографические волны. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными другими авторами [2,8]. Первой волне во всех растворах соответствует обратимая электрохимическая реакция

$$UO_2^{2+} + e \rightleftarrows UO_2^+$$

(наклон прямой $E - \lg \frac{i}{i_d - i}$ равен 60 mV), i_d которой прямо пропорционален концентрации уранила в интервале 10^{-2} — 10^{-5} M. В случае наличия на полярограмме трех волн, вторая отвечает процессу необратимого восстановления $UO^+{}_2$ в UO^{2+} согласно уравнению

$$UO_2^+ + e + 2H^+ \rightarrow UO^{2+} + H_2O$$

(наклон прямой $E - \lg \frac{i}{i_d - i}$ равен 100—120 mV) и третья — характеризует процесс обратимого восстановления урана из четырех- в трехва-

лентное состояние:

$$UO^{2+} + e \rightleftarrows UO^{+}$$

(наклон прямой $E - \lg \frac{i}{i_d - i}$ равен 60 mV).

На $I - E$ кривых, снятых в сильнокислых растворах HCl и H_2SO_4 вторая волна отсутствует. Оставшиеся две волны по своим характеристикам соответствуют первой и третьей стадии восстановления уранил-ионов в умереннокислых растворах. Такой механизм процесса в этом случае объясняется малой устойчивостью ионов UO_2^+ в кислой среде, которые легко вступают в реакцию диспропорционирования:

$$2UO_2^+ + H^+ \rightleftarrows UO_2^{2+} + UO(OH)^+.$$

Скорость последней значительно увеличивается с увеличением кислотности среды, а в сильнокислых растворах становится больше скорость электрохимической реакции восстановления UO_2^+ в UO^{2+}, следствием чего является исчезновение на $I - E$ кривых второй волны.

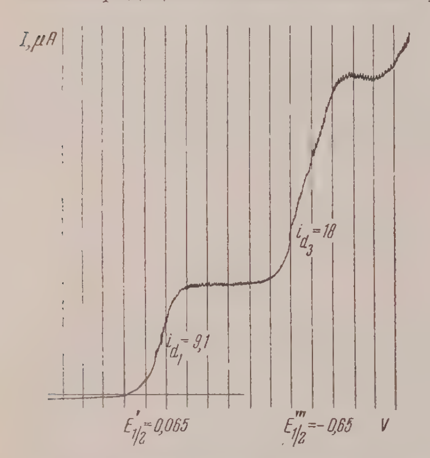


Рис. 3. Полярограмма катодного восстановления уранил-ионов в растворе $1{,}9 \times 10^{-3} M$ $UO_2(ClO_4)_2$ + 0,1 N $HClO_4$

В растворах $HClO_4$ любой концентрации (за исключением 5 N) исследуемый процесс протекает в две стадии (рис. 3), причем вторая стадия определяется, по-видимому, процессом необратимого восстановления ионов UO_2^+ непосредственно в ионы UO^+:

$$UO_2^+ + 2H^+ + 2e \rightarrow UO^+ + H_2O$$

(наклон прямой равен 100—120 mV).

Для подтверждения такого механизма процесса была снята полярограмма катодного восстановления ионов четырехвалентного урана. Совпадение $E_{1/2}$ восстановления ионов UO^{2+} в UO^+ с $E_{1/2}$ второй волны восстановления уранил-ионов указывает на то, что конечным продуктом реакции в растворах $HClO_4$ являются ионы трехвалентного урана. С другой стороны, сравнительно большая устойчивость ионов UO_2^+ в растворах $HClO_4$ (см. ниже) не оставляет сомнения в том, что в рассматриваемой реакции участвуют ионы пятивалентного урана, образованные в результате первой стадии восстановления уранил-ионов.

Полярограмма катодного восстановления уранил-ионов, снятая в нейтральном растворе Na_2SO_4, соответствующая, по-видимому, необратимому процессу $UO_2^+ + e \rightarrow UO_2$, получается нечетко и имеет большой наклон. Очевидно, это связано с осаждением на поверхности капающей ртути нерастворимой двуокиси урана.

Нами была исследована зависимость величины i_d полярографических волн изучаемого процесса от концентрации H^+-ионов и природы аниона кислоты. В растворах H_2SO_4 в интервале концентраций от 0,01 до 2N, i_d непрерывно растет (табл. 1). Аналогичная картина наблюдается в HCl различной концентрации. Менее заметно это влияние в $HClO_4$. Было найдено, что уравнение Ильковича для первой волны, принимая значение коэффициента диффузии ионов UO_2^{2+}, равным $0{,}62 \cdot 10^{-5}$ *см² сек.*$^{-1}$ [2], нарушается в растворах H_2SO_4 любой концентрации, в HCl — начиная от 0,1 N и выше и в $HClO_4$ выше 1N. Степень этого нарушения будет опреде-

яться скоростью реакции диспропорционирования ионов UO_2^+, в результате которой образующиеся вновь ионы шестивалентного урана UO_2^{2+}, е успевая продиффундировать в глубь раствора, накапливаются в прилектродном пространстве в концентрации, большей, чем в объеме раствора, ем самым вызывая увеличение i_d первой волны. Наблюдаемое уменьшеие i_d в $5N$ H_2SO_4, вероятно, связано с увеличением вязкости раствора.

При увеличении кислотности раствора одновременно с увеличением i_d ервой волны происходит уменьшение i_d второй волны восстановления онов UO_2^+ в UO^{2+}, вследствие уменьшения концентрации ионов UO_2^+ растворе благодаря реакции диспропорционирования. В тех случаях, огда концентрация ионов UO_2^+ падает о нуля (большая скорость диспропорционирования), вторая волна исчезает (растворы H_2SO_4 выше $0,7N$ и HCl выше $0,1N$).

Зависимость i_d первой волны от природы аниона кислоты при одинаковых концентрациях H^+-и уранилионов в растворе выражается рядом $i_{d\ H_2SO_4} > i_{d\ HCl} > i_{d\ HClO_4}$. Наличие такой зависимости является следствие того, что скорость диспропорционирования ионов UO_2^+ убывает в указанном порядке, тогда как устойчивость их, наоборот, возрастает в ряду

$$H_2SO_4 < HCl < HClO_4.$$

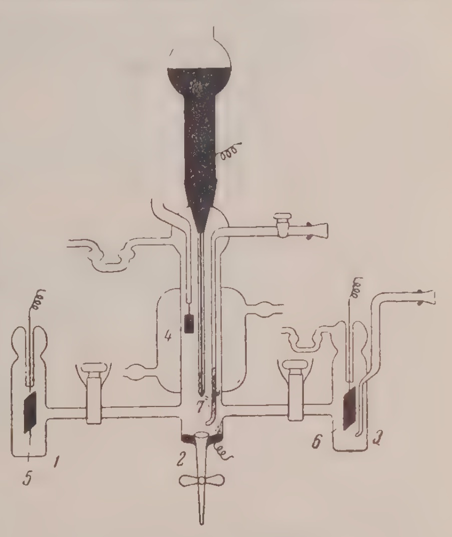


Рис. 4. Прибор для измерения скорости диспропорционирования UO_2^+ ионов

Как показали наши опыты и работы других авторов [2], природа аниона раствора влияет не только на величины предельных токов различных стадий катодного восстановления уранил-ионов, но и на потенциалы, при которых эти стадии протекают. Так, в умереннокислых растворах $E_{1/2}$ восстановления ионов UO_2^{2+} в UO_2^+ в H_2SO_4 аноднее на 35—40 mV соответствующих потенциалов, полученных в HCl и $HClO_4$ (табл. 1). Обращает на себя внимание значительно более катодный потенциал $E_{1/2}$ третьей стадии восстановления четырехвалентных ионов урана в трехвалентное состояние в растворе H_2SO_4, по сравнению с раствором HCl.

Известно, что величина $E_{1/2}$ восстановления того или иного комплексного иона в низшую валентность характеризует устойчивость этого иона в данной среде. С этой точки зрения, рассматривая приведенные данные, можно сделать заключение, что сернокислый комплекс уранила представляет собой менее устойчивое соединение, чем солянокислый и хлорнокислый, так как его восстановление протекает при более анодных потенциалах. Наоборот, сернокислый комплекс четырехвалентного урана более устойчив, чем солянокислый и хлорнокислый, вследствие чего для его восстановления требуются более катодные потенциалы.

Измерение скорости диспропорционирования ионов UO_2^+ в растворах $HClO_4$ и H_2SO_4. Опыты производились в приборе, изображенном на рис. 4. Прибор состоял из сосудов *1*, *2*, *3*, отделенных друг от друга кранами. В сосуде *2* помещался амальгамированный платиновый катод *4*, при помощи которого осуществлялось электрохимическое восстановление ионов UO_2^{2+} в испытуемом растворе. Вспомогательным электродом служил платиновый анод. Электрод сравнения *6* помещался в сосуде *3*. Капельный ртутный электрод *7* употреблялся для полярографического анализа исследуемого раствора.

Испытуемый раствор, содержащий $2 \cdot 10^{-3}$ *М* UO_2^{2+} ионов,наливался в прибор и н сыщался водородом в течение 3—4 час. Затем снималась полярограмма исходно раствора, после чего производилось восстановление ионов UO_2^{2+} в UO_2^+ постоянным т ком при потенциале первой полуволны в течение определенного времени. Измерен концентраций UO_2^{2+} и UO_2^+ ионов в растворе после электролиза производилось путе снятия анодно-катодных полярограмм через известные промежутки времени. Скорос изучаемой реакции определялась по изменению концентрации UO_2^+ ионов во времен

Этот метод имеет ряд преимуществ перед методом Хила [6], так как позволяе прямым путем измерить концентрацию ионов в растворе в данный момент времен в то время как в методе [6] о последней судят по сдвигу потенциала платинового элек трода в анодную сторону после катодного восстановления уранила.

В табл. 2 даны скорости реакции диспропорционирования, измерен ные в растворах H_2SO_4 и $HClO_4$ постоянной ионной силы при исходно концентрации уранила, равной $2 \cdot 10^{-3}$ *М*.

Таблица 2

Состав раствора	Скорость реакции, А/*час*	Скорость реакции, *г-мол/час*
$0{,}05N H_2SO_4 + 0{,}45N Na_2SO_4$	$0{,}4 \cdot 10^{-8}$	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$
$0{,}1N H_2SO_4 + 0{,}4N Na_2SO_4$	$8 \cdot 10^{-8}$	$19 \cdot 10^{-6}$
$0{,}05N HClO_4 + 0{,}45N NaClO_4$	0	0
$0{,}1N HClO_4 + 0{,}4N NaClO_4$	$0{,}8 \cdot 10^{-8}$	$3{,}7 \cdot 10^{-6}$
$0{,}25N HClO_4 + 0{,}25N NaClO_4$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	$5{,}7 \cdot 10^{-6}$
$0{,}5N HClO_4$	$2 \cdot 10^{-8}$	$9{,}7 \cdot 10^{-6}$

Если реакция диспропорционирования не протекает, количество ионов UO_2^+, образованных в результате электролиза, должно соответствовать количеству электричества, пропущенного через раствор. В этом случае сумма предельных токов восстановления ионов UO_2^{2+} в UO_2^+ (i_{dk}) и окисления ионов UO_2^+ в UO_2^{2+} (i_{da}) будет равна предельному току восстановления уранил-ионов в исходном растворе (i_{do}): $|i_{dk}| + |i_{da}| = |i_{do}|$. Это действительно имеет место в растворе 0,05 $NHClO_4$, в котором скорость реакции равна нулю. С увеличением концентрации H^+ она увеличивается. При одинаковой концентрации кислоты скорость реакции значительно больше в растворах H_2SO_4, чем $HClO_4$ (табл. 2). В растворах H_2SO_4, выше 0,1 *N*, скорость диспропорционирования становится настолько большой, что измерить ее таким методом уже нельзя. Полученные результаты хорошо согласуются с полярографическими данными по влиянию концентрации H^+-ионов и природы аниона раствора на величины предельных токов катодного восстановления уранил-ионов.

Измерение токов обмена реакций $UO_2^{2+} + e \rightleftarrows UO_2^+$ и $UO^{2+} + e \rightleftarrows UO^+$ на стационарном ртутном катоде с помощью слабых переменных токов. Метод исследования кинетики обратимых электродных процессов, основанный на измерении поляризации обратимых электродов слабыми переменными токами, теоретически был разработан Б. В. Эршлером [10]. Согласно теории измеряемое в мостике переменного тока омическое сопротивление электрода R и его емкостное сопротивление $1/c\omega$ должны линейно меняться с $1/\sqrt{\omega}$, а разность этих сопротивлений, названная Б. В. Эршлером $R_{\text{реак}}$, не должна зависеть от частоты тока, при которой она измерена:

$$R_{\text{реак}} = R - \frac{1}{c\omega}.$$

Величина $R_{\text{реак}}$ связана с током обмена этой реакции простым соотношением:

$$i_0 = \frac{RT}{nF} \frac{1}{R_{\text{реак}}}. \tag{1}$$

Таким образом, этот метод позволяет измерить сопротивление изучае-ой обратимой электродной реакции ($R_{реак}$) и тем самым определить абсо-отную скорость ее (ток обмена). Методика измерений и прибор, которым ы пользовались, описаны в работе К. И. Розенталь и Б. В. Эршлера 1].

Измерение тока обмена реакции $UO_2^{2+} + e \rightleftarrows UO_2^+$. Исследовались астворы $2N$ $HClO_4$, содержащие 0,2; 0,1 и 0,05 M $UO_2(ClO_4)_2$, и растворы 0,1 M $O_2SO_4 + 2N$ Na_2SO_4 с различной концентрацией H_2SO_4.

Опыты проводились в интервале частот от 100 до 300 *гц* при потенциалах перехода она UO_2^{2+} в ион UO_2^+ в равновесных условиях (когда сила тока, необходимая для оддержания данного потенциала, была меньше $1 \cdot 10^{-7}$ А). Принималось, что скорость ектродной реакции значительно больше скорости диспропорционирования ионов O_2^+.

При данном потенциале на электрод накладывался слабый переменный ток, и пу-ем компенсации в мостике переменного тока измерялись величины R и C, из которых пределялась величина $R_{реак}$ и соответствующий ей ток обмена. В измеряемые величины ? и C вводилась поправка на емкость двойного слоя и омическое сопротивление раство-а [1, 10]. Последние были измерены при частоте 12000 *гц* и оказались соответственно авными 40 $\mu F/см^2$ и 0,08Ω $см^2$. Так как при частоте тока выше 300 *гц* величина емкости двойного слоя составляла больше 30% от общей измеряемой величины C, опыты при олее высоких частотах не проводились.

На рис. 5 нанесены величины R (сплошные линии) и $1/c\omega$ (пунктирные линии), как функция $1/\sqrt{\omega}$, полученные в растворе 0,2 M $UO_2(ClO_4)$ + + $2NHClO_4$ при равновесных потенциалах ртутного электрода. В согла-сии с теорией эти величины линейно меняются с $1/\sqrt{\omega}$, а разность между ними, равная $R_{реак}$, не зависит от частоты тока (на рис. 5 соответствующие верхние и нижние кривые идут параллельно друг другу).

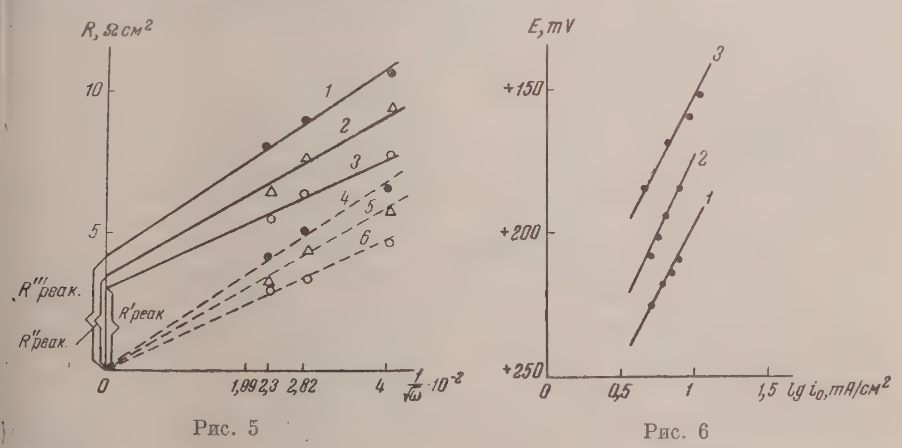


Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Зависимость *1, 2, 3* — R и *4, 5, 6* — $\frac{1}{\omega c}$ от — $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ при равновесных потенциалах ртутного электрода в растворе 0,2 M $UO_2(ClO_4)_2 + 2N$ $HClO_4$; *1,4* — 217; *2,5* — 213, *3,6* — 208 mV

Рис. 6. Зависимость тока обмена от потенциала и концентрации урана VI в $2N$ растворе $HClO_4$: *1*—0,2 M $UO_2(ClO_4)_2$; *2*—0,1 M $UO_2(ClO_4)_2$; *3*—0,05 M $UO_2(ClO_4)_2$

В том, что полученные величины $R_{реак}$ и соответствующие им токи обмена действительно характеризуют скорость изучаемой реакции, мож-но убедиться, исследуя зависимость тока обмена от потенциала электрода и состава раствора.

На рис. 6 приведена зависимость тока обмена от потенциала электрода и концентрации UO_2^{2+} ионов в растворе. Из рисунка следует, что величи-

на тока пропорциональна концентрации UO_2^{2+} ионов, если учесть, ч ошибки опыта составляют 10—15%. Так, отношение токов обмена, вз тых на соответствующих кривых при одинаковых потенциалах, близ к отношению концентраций. Это указывает на то, что электрохимическ восстановление UO_2^{2+} в UO_2^{+} являе ся стадией, определяющей скорос обмена.

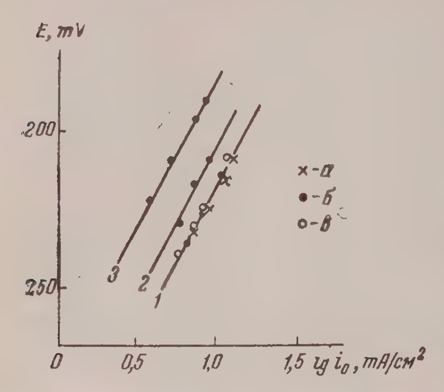


Рис. 7. Зависимость тока обмена от потенциала в растворе 0,1 *M* UO_2SO_4 + $+ 2N Na_2SO_4$, содержащем различные концентрации H_2SO_4: *1* — *а*) 0,1*N* H_2SO_4; *б*) —0,02*N* H_2SO_4; *в*)—0,01*N* H_2SO_4; *2* — 0,005*N* H_2SO_4; *3* — нейтральный раствор

Логарифм тока обмена во вс растворах возрастает по линейно закону с потенциалом. Наклон пр мых равен 100 mV, т. е. близок к на лону, требуемому теорией замедле ного разряда для одноэлектронн реакции (116 mV на единицу лог рифма).

На рис. 7 даны логарифмы то обмена как функция потенциала, и меренные в растворах 0,1 *M* UO_2SO_4 $+ 2N Na_2SO_4$, содержащих различны концентрации H_2SO_4. Наклон пр мых, так же как и в случае $HClO$ равен 100 mV. Однако в раствора H_2SO_4 наблюдается зависимость то обмена от концентрации H^+-ионс при равновесном потенциале ртутно электрода. Как видно из рисунк ток обмена в нейтральном растворе 2*N* Na_2SO_4 меньше тока обмена, по лученного в $5 \cdot 10^{-3}$ *N* H_2SO_4, в 1,7 раза и меньше тока обмена, найденно

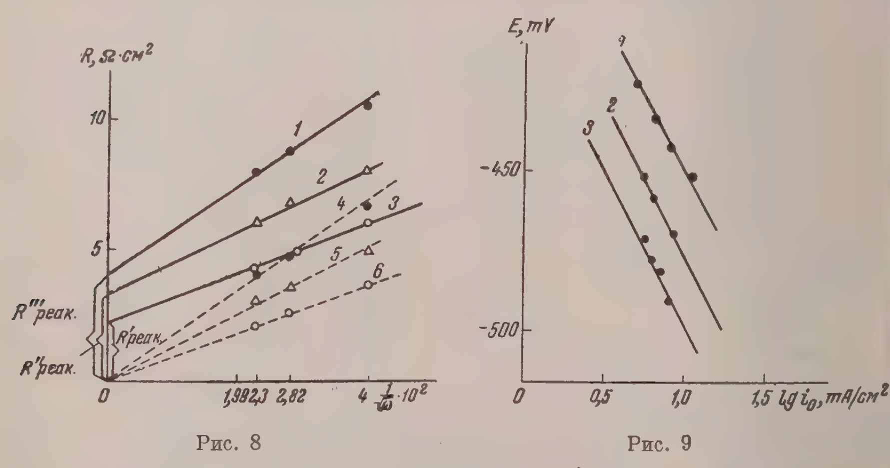


Рис. 8. Зависимость *1*, *2*, *3*—*R* и *4*, *5*, *6* $\frac{1}{\omega c}$ от $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ при равновесных потенциала ртутного электрода в растворе 0,2 *M* $UOCl_2$ + 2*N* HCl: *1*, *4* — 434; *2*, *5* — 442; *3*, *6* — 451 mV

Рис. 9. Зависимость тока обмена от потенциала и концентрации урана IV в раствор 2*N* HCl: *1*—0,2 *M* $UOCl_2$; *2*—0,1 *M* $UOCl_2$; *3*—0,05 *M* $UOCl_2$

в растворах 0,01 — 0,1 *N* H_2SO_4, в 2,3 раза. По-видимому, то объясняет ся зависимостью степени диссоциации солей урана VI от pH раствора [5]

Сравнение величин токов обмена, полученных в $HClO_4$ H_2SO_4 при постоянной концентрации уранил-ионов в растворе, показывает, что

$$i_{0 H_2SO_4} > i_{0 HClO_4}$$

Произвести измерения токов обмена в растворах HCl этим методом невозможно вследствие адсорбции Cl′ ионов на поверхности ртути при потенциалах протекания исследуемой реакции.

Измерение тока обмена реакции $UO^{2+} + e \rightleftarrows UO^{+}$. Измерения проводились в растворах $2N$ HCl, содержащих 0,2; 0,1 и 0,05 M $UOCl_2$ в интервале частот от 100 до 300 *гц* при потенциалах перехода иона UO^{2+} в UO^{+} в равновесных условиях. Для получения исходного раствора, содержащего только ионы четырехвалентного урана UO^{2+}, раствор UO_2Cl_2 определенной концентрации восстанавливался электрохимическим путем на платиновом электроде в атмосфере водорода в том же приборе, в котором производились измерения емкости C и омического сопротивления R ртутного электрода. Полнота восстановления контролировалась полярографическим методом на ртутном капельном катоде. В измеряемые величины C и R вводилась поправка на емкость двойного слоя (20 $\mu F/см^2$) и омическое сопротивление раствора (0,06 Ω $см^2$), которые были измерены при частоте тока 12 000 *гц*.

На рис. 8 нанесены значения R (сплошные линии) и $1/c\omega$ (пунктирные линии), как функция $1/\sqrt{\omega}$, полученные в растворе $0,2M$ $UOCl_2$ + + $2N$HCl. Так же, как и в случае реакции $UO^{2+}{}_2 + e \rightleftarrows UO_2^+$, соответствующие прямые идут параллельно друг другу, а разность между ними, равная $R_{реак}$, не зависит от частоты тока.

Зависимость логарифма тока обмена от потенциала и концентрации четырехвалентных ионов урана в растворе представлена на рис. 9.

Логарифм тока обмена меняется линейно с потенциалом, наклон прямых равен в среднем 100 mV. Наблюдается линейная зависимость величины тока обмена от концентрации UO^{2+} ионов в растворе в пределах ошибок опыта. Это должно иметь место, если электрохимическое восстановление ионов четырехвалентного урана в трехвалентное состояние является стадией, определяющей скорость обмена.

Выводы

1. Показано, что основными факторами, определяющими характер и скорость электрохимических процессов, протекающих в кислых растворах солей урана, где гидролиз еще не имеет места, являются закономерности диспропорционирования пятивалентного урана и связанная с этим его устойчивость и стационарная концентрация, изменяющаяся в очень больших пределах.

2. Для понимания механизма изученных процессов необходимо учитывать, что процессы перехода соединений урана из шестивалентного в пятивалентное состояние и из четырехвалентного в трехвалентное состояние, протекающие только с изменением заряда ионов, происходят обратимо, в то время как реакция перехода пятивалентного урана в четырехвалентный, связанная с отнятием атома кислорода от иона UO_2^-, требует большой энергии активации. Это подтверждается не только полярографическими данными, но и прямыми измерениями токов обмена обратимых электродных реакций.

3. Измерение токов обмена электродных реакций $UO_2^{2+} + e \rightleftarrows UO_2{}^+$ и $UO^{2+} + e \rightleftarrows UO^+$ показало, что указанные реакции протекают обратимо с достаточно большей скоростью, равной 5—10 $mA/см^2$. Зависимость токов обмена от потенциала и концентрации соответствующих ионов в растворе при постоянной концентрации H^+-ионов определяется теорией замедленного разряда.

4. Экспериментальные данные, полученные в настоящем исследовании, могут иметь значение как для цели рационализации методов анализа соединений урана различной валентности, так и для цели применения электрохимического восстановления в технологиии урана.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
16.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. B. P. Herasymenko, Trans. Faraday Soc., 24, 267, 1928.
2. J. M. Kolthoff, W. E. Harris, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1484, 1945; 68, 1175, 1946; 69, 446, 1947.
3. M. H. Kern, E. F. Orlenman, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2102, 1949.
4. E. S. Kritchewsky, J. C. Hindman, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2096, 1949.
5. K. A. Kraus, F. Helson, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2510, 1949. K. A. Kraus, F. Helson, G. L. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2517, 1949.
6. H. G. Heal, Nature, 157, 225, 1946; Trans. Faraday Soc., 45, 1, 1949.
7. А. П. Ратнер и П. И. Чайкин, Сборник работ по радиохимии, Изд-во ЛГУ, 75, 1955.
8. А. П. Виноградов, Доклады советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955; Исследования в области геологии, химии и металлургии, Изд-во АН СССР, Москва, 1955, стр. 85.
9. Г. С. Тюриков. Диссертация 1950, Физико-химический ин-т им. Карпо́ва.
10. Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии, 22, 683, 1948.
11. К. И. Розенталь и Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии, 22, 1344, 1948. Б. В. Эршлер и К. И. Розенталь, Тр. Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 446.

MECHANISM OF ELECTROCHEMICAL REACTIONS ON A MERCURY CATHODE IN URANIUM SALT SOLUTIONS

G. S. Tyurikov, *K. I. Rosenthal* and *V. I. Veselovskiĭ* *(Moscow)*

Summary

In the paper the results are presented of polarographic studies on the mechanism of electrochemical reactions occuringin uranium salt solutions, using a dropping mercury electrode, and data are produced on exchange current measurements of the reactions:

$$UO_2^{2+} + \bar{e} \rightleftarrows UO_2^{+} \text{ and } UO^{2+} + \bar{e} \rightleftarrows UO^{+}$$

on a stationary mercury electrode polarized by weak alternating currents.

The main factors determining the character and rate of the electrochemical processe taking place in acid solutions of uranium salts where hydrolysis has as yet not taken place have been shown to be the laws governing the disproportionation of uranium and the related stability and steady state concentration, changing within wide limits.

Measurement of the exchange currents of the electrodic reactions

$$UO_2^{2+} + \bar{e} \rightleftarrows UO^{+}_2 \text{ and } UO^{2+} + \bar{e} \rightleftarrows UO^{+}$$

yielded a value of 5—10 mA/cm^2. The dependence of the exchange current of these reactions on the potential and H^+ ion concentration follows from the slow discharge theory.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXII 1958 № 7

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДА ДЕЙТЕРИЕМ НА СКОРОСТЬ УЛЬТРАЗВУКА, РЕФРАКЦИЮ И ВЯЗКОСТЬ БЕНЗОЛА

И. Б. Рабинович, В. И. Кучерявый и П. Н. Николаев

В настоящей работе изучены скорость ультразвука, рефракция и вязе :ость бензола при содержании дейтерия: 0; 50 и 91 ат. %, в интервал 0—60° С.

Первое из перечисленных свойств, как известно, связано с рядом тер юдинамических величин, а также является важным параметром в теории вободного объема жидкостей [1—3]. Между тем, до сих пор изотопный ффект в скорости ультразвука изучен только для тяжелой воды [4,5] и не- :оторых дейтероспиртов [5]. Вязкость дейтеробензола изучалась Диксоном и Шисслером [6], но только при трех температурах. Рефракция C_6D_6 змерялась [7, 8]. Однако нам нужны были данные о показателе прелом- ения бензола с указанным выше содержанием дейтерия в зависимости т длины волны, с целью расчета статической поляризуемости.

Экспериментальная часть

Исходный бензол марки х. ч. был высушен натрием и разогнан в колонке. Отби- ралась фракция, кипевшая при 80, 10°±0,05° (760 *мм* рт. ст.). Дейтеропродукты полу- чались путем многократного обмена бензола с 52 мол. % дейтеросерной кислотой. Она приготовлялась посредством пропуска- ния SO_3 из олеума в 99,7%-ную тяже- лую воду. Дейтеробензол был отмыт от кислоты, высушен натрием и дважды перегнан в вакууме.

Клит и Лангсез [9] показали, что разность плотностей бензола и продук- тов замещения в нем водорода дейтери- ем пропорциональна содержанию дей- терия в них. Это следует также из ра- бот [6,7]. Исходя из аддитивности и данных [6,9,10] о плотности 100%-ного C_6H_6, было определено содержание дейте- рия в полученных продуктах по их плотности, с точностью 0,1%. Процент- ное содержание различных дейтерозаме- щенных в бензоле в зависимости от об- щей концентрации дейтерия ясно из ста- тистически рассчитанного графика, при- веденного в [7].

Скорость звука измерялась методом дифракции света на ультразвуковых волнах. Был использован стабилизиро- ванный генератор колебаний с частотой 3 *мгц*. Для получения вполне четкой дифракционной картины при любых температурах в кювету с жидкостью помещалась отражательная пластинка, передвигавшаяся при помощи микро- метрического винта. Кювета помеща- лась в рубашку, через которую цирку- лировала вода с постоянной температу- рой. На пути светового луча, по обе стороны кюветы, в термостатирующей рубашке были сделаны цилиндрические воздушные каналы. В течение одного измере- ния температура в кювете сохранялась постоянной с точностью 0,05°, чему в случае

Изотопный эффект: *1* и *1'* в скорости ультразвука в C_6H_6 и C_6D_6, *2,2'*— сжимаемости C_6H_6 и C_6D_6 и *2, 3'*— плотности C_6H_6 и C_6D_6

бензола соответствует ошибка в скорости ультразвука, равная 0,25 *м/сек*. Суммар ная ошибка измерений этой величины составляла 1 *м/сек*.

Наши данные о скорости ультразвука в бензоле обычного изотопного состав отличаются от данных, которые приводят для пяти значений температуры Коллив и Раффель [1], на 0 ÷ 2 *м/сек*.

Примененный вискозиметр, напоминающий прибор А. З. Голика и С. Д Равикович [11], имел систему кранов, которая обеспечивала соединение прибора с атмосферой в время перетягивания жидкости и, наоборот, отключение от атмосферы и сообщение меж ду собой пространств над жидкостью в обоих коленах во время истечения. Прибор име термостатирующую рубашку. Температура протекавшей через нее воды колебалас в пределах 0,03° (термометр помещался в рубашку). В вискозиметр всегда наливалос 5,00 *мл* бензола. Время истечения было не менее 400 сек. Вязкость дейтеробензола из мерялась относительно обычного бензола, для которого значения вязкости были полу чены посредством графического усреднения ряда литературных данных [12]. Ошибк относительных измерений динамической вязкости дейтеробензола составляет ±0,2%

Плотность определялась в пикнометре объемом 5 *мл*, с узким градуированным гор лом, с точностью $1 \cdot 10^{-4}$ *г/см*³. Результаты для C_6H_6 с такой же точностью совпа дают с литературными данными [12].

Коэффициент преломления измерялся в рефрактометре ИРФ-23 (типа Пуль фриха), с относительной точностью $2 \cdot 10^{-5}$, при 20° ± 0,05°, для линий: H_α, D, Hg_3 H_β и $Hg_{c-ф}$. Адиабатическая сжимаемость $\beta_{ад}$ вычислялаль по формуле $\beta_{ад} = 1/(\rho u^2)$, где ρ — плотность, u — скорость ультразвука.

Результаты измерений приведены в табл. 1 и 2 и на рисунке.

Таблица 1

Изотопный эффект в скорости ультразвука, плотности, сжимаемости и вязкост бензола, вызванный замещением водорода дейтерием

°C	ρ, г/см³			u, м/сек			$\beta_{ад}$, $\frac{см^2}{дин} \cdot 10^{12}$			η, пуаз·10⁵			η_D/η_H	
	0	50,5	91	0	50,5	91	0	50,5	91	0	50,5	91	50,5	91, %D
10				1375	1328									
15	0,8842	0,9196		1351	1305		62,0	64,2		696	719		1,033	
20	0,8790	0,9142	0,9427	1327	1282	1246	64,6	66,9	68,3	650	671	688	1,032	1,058
25	0,8737	0,9087	0,9371	1303	1259	1224	6 ,4	69,7	71,2	606	625	641	1,032	1,058
30	0,8685	0,9034	0,9314	1280	1236	1201	70,4	72,8	74,4	566	581	598	1,032	1,057
35	0,8629	0,89 8	0,9257	1255	1213	1179	73,6	76,1	77,7	530	546	559	1,031	1,056
40	0,8576	0,8923	0,9199	1232	1190	1156	76,9	79,5	81,3	497	512	524	1,031	1,055
45	0,8520	0,8865	0,9142	1207	1167	1134	80,6	83,3	85,0	469	483	494	1,030	1,054
50	0,8466	0,8809	0,9083	1184	1144	1111	84,3	87,0	89,0	442	455	466	1,030	1,054
55	0,8412	0,8753	0,9025	1160	1120		88,3	91,2		417	429	440	1,029	1,054
60	0,8360	0,8699	0,8967	1136	1097		92,7	95,7		394	405	415	1,029	1,053
65	0,8306	0,8640	0,8909							374	384	393	1,028	1,052
70	0,8255	0,8585	0,8851							356	366	374	1,028	1,051

Таблица 2

Влияние замещения водорода дейтерием на рефракцию бензола, 20° C

% D	n					R^*_∞	$\alpha_0 \times 10^{24}$ **
	λ=4358,3	4861,3	5460,7	5893	6562,8 Å		
0	1,52292	1,51306	1,50532	1,50110	1,49642	25,11	9,955
50,5	1,52158	1,51186	1,50423	1,50002	1,49537	25,04	9,930
91,0	1,52061	1,51089	1,50323	1,49909	1,49456	24,97	9,903

* Молярная рефракция при λ = ∞.
** Статическая поляризуемость.

Обсуждение результатов

Как показал Шаафс [13], исходя из уравнения ван-дер-Ваальса, скорость звука в жидкостях можно выразить следующей формулой:

$$u^2 = \frac{\gamma RT}{M}\left[\frac{1/3}{[1-(b/v)]^2} - \frac{2}{(1-b/v)}\right], \tag{1}$$

где M — молекулярный вес, v — молярный объем, γ — отношение теплоемкости при постоянном давлении C_p к теплоемкости при постоянном объеме C_v, b — постоянная ван-дер-Ваальса, RT имеет обычное значение.

Как уже отмечалось [7], небольшое снижение молярного объема (0,1—0,2%) бензола при замещении водорода дейтерием можно объяснить уменьшением амплитуды нулевых колебаний молекул. По-видимому, уменьшается несжимаемый объем, характеризуемый постоянной b. Как следует из [1], при 25° С несжимаемый объем бензола равен 0,75 его молярного объема. Поэтому допустим, что $(b/v)_D \approx (b/v)_H$.

Если теперь принять, что (хотя C_p и C_v бензола при замещении водорода дейтерием изменяются, вероятно, значительно) изменением γ при этом можно в первом приближении пренебречь, то из формулы (1) будет следовать, что скорость ультразвука в бензоле и его дейтероаналоге должны относиться между собой, как обратные величины квадратных корней из молекулярных весов этих веществ. Как видно из табл. 1, u_D действительно меньше u_H, однако в то время как введение 50% дейтерия увеличивает значение $\sqrt{M}$ на 2%, а при 91% D оно повышается на 3,8%, снижение скорости ультразвука составляет, соответственно, 3,5 и 7%. Это, по-видимому, объясняется неточностью формулы Шаафса и принятых нами дополнительных приближений — неизменности γ и b/v.

В своих работах по теории свободного объема жидкостей Эйринг с сотрудниками [2] показали, что скорость звука в жидкости непосредственно связана со «свободным объемом» v_f. Их точка зрения и предложенное уравнение развиты в ряде работ последних лет [2,3]. Применим формулу Кинкаида — Эйринга [2] для скорости ультразвука в жидкости

$$u = \left(\frac{v}{v_f}\right)^{1/3}\left(\frac{RT\gamma}{M}\right)^{1/2}. \tag{2}$$

Если, как и выше, пренебречь различием γ_D и γ_H, то получается

$$\frac{(v_f)_D}{(v_f)_H} = \frac{v_D M_H^{3/2} u_H^3}{v_H M_D^{3/2} u_D^3}. \tag{3}$$

После подстановки в левую часть уравнения (3) приведенных выше экспериментальных данных и значения $M_D = M_H + (M_D - M_H)\times 0{,}50$ получим, что замещение 50% водорода дейтерием в бензоле приводит к увеличению свободного объема в нем примерно на 5%; при 91% D v_f увеличивается* на 9%. Этому соответствуют полученные данные об изотопном эффекте в сжимаемости (табл. 1). У бензола обычногоизотопного состава $\beta_{ад}$ на 3,5% меньше, чем у его аналога, содержащего 50% D, и на 6% ниже, чем при содержании 91% D. В первом приближении таким же будет изотопное различие изотермической сжимаемости $\beta_{из}$, так как $\beta_{из} = \beta_{ад}\gamma$, а мы приняли, что $\gamma_D \approx \gamma_H$.

Увеличение свободного объема и сжимаемости означает снижение энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия, что должно быть связано с изотопным эффектом в поляризуемости. С целью расчета ее статического зна-

* По данным «свободный объем» бензола при 25° С составляет 0,3÷÷0,4 *см³/моль*.

чения, по экспериментальным данным о дисперсии света были построены графики зависимости $(n^2 + 2)/(n^2 - 1)$ от ν^2 [16], где ν — частота света. В изученной области частот эти графики прямолинейны, и они были экстраполированы до $\nu = 0$. Как видно из табл. 2, замещение в бензоле 91% водорода дейтерием вызывает снижение показателя преломления на $2 \cdot 10^{-}$ и уменьшение поляризуемости на 0,52%. Это соответствует данным [7] о различии в рефракции C_6H_6 и C_6D_6.

Как известно [17, 18], замещение атома в молекуле его более тяжелым изотопом почти не влияет на межатомное расстояние и коэффициент упругости связи, но снижает ее нулевую энергию. Этим уже давно объяснены изотопные сдвиги, найденные в колебательных спектрах бензола [19]: в C_6H_6 частота валентного колебания связи С—Н составляет 3047 $см^{-1}$, а деформационного— 1178 $см^{-1}$; для С—D в C_6D_6 эти величины составляют, соответственно, 2264 и 867 $см^{-1}$. Так как нулевая энергия связи С—D меньше, чем у связи С—Н, то замещение водорода дейтерием вызывает увеличение разности в энергии между определенным возбужденным и основным электронными уровнями *.

Это подтверждается экспериментальными данными Ингольда и Вильсона [20]. Изучая спектры флуоресценции изотопных аналогов бензола они нашли следующие частоты электронных переходов ν_i:

ν_i, $см^{-1}$	
C_6H_6	C_6D_6
37473	37709
38535	38707
38607	38785

Статическая поляризуемость выражается дисперсионной формулой [18]

$$\alpha = \frac{2}{h} \sum_i \frac{p_i^2}{\nu_i},$$

где ν_i — частоты электронных переходов, p_i^2 — их вероятности. Если принять, что, ввиду идентичности электронных оболочек, p_i^2 у изотопных аналогов различаются незначительно, то ясно, что различие ν_i определяет разницу в поляризуемости изотопных бензолов.

Таким образом, в конечном счете уменьшение поляризуемости бензола в результате замещения водорода дейтерием обусловлено снижением при этом нулевой энергии.

Межмолекулярная энергия бензола обусловлена дисперсионным взаимодействием. По формуле Слетера и Кирквуда** [21]

$$|\varepsilon| = \frac{3eh}{8\pi r^6} \sqrt{\frac{n\alpha^3}{m}}, \quad (4)$$

где ε — дисперсионная энергия, e — заряд электрона, n — число электронов во внешних оболочках атомов, α — поляризуемость, m — масса электрона, h — постоянная Планка, r — расстояние между молекулами.

---

* По-видимому, большей экспериментальной энергией диссоциации связи С— D, по сравнению со связью С — Н, объясняется факт, установленный Буртоном с сотрудниками [15]. Они показали, что при облучении изотопных аналогов бензола электронами количество дейтерия, выделяющееся в результате распада C_6D_6, примерно в три раза меньше количества водорода, образующегося при разложении C_6H_6, в расчете на одинаковое количество энергии облучения.

** Формула (4) получается из формулы (27) работы [22] после подстановки в нее значений боровского радиуса атома водорода и его энергии в основном состоянии.

Если в первом приближении заменить $(r_H/r_D)^3$ на (v_H/v_D) и применить (4) для относительной оценки дисперсионной энергии изотопных аналогов бензола, то получим

$$\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_H} = \left(\frac{v_H}{v_D}\right)^2 \sqrt{\frac{\alpha_D^3}{\alpha_H^3}}\,. \tag{5}$$

Для бензола с 91% D $(v_H/v_D)^2$ составляет около 1,004; $(\alpha_D/\alpha_H)^{3/2} \approx 0{,}992$. Это дает $(\varepsilon_D/\varepsilon_H) \approx 0{,}996$, т. е. означает, что замещение в бензоле 90% водорода дейтерием приводит к уменьшению дисперсионной энергии примерно на 0,4%.

Недавно Вилкинсон [23] по данным адсорбционных ультрафиолетовых спектров нашел, что потенциал ионизации I составляет для C_6H_6 $9{,}247 \pm 0{,}002$ eV, а для C_6D_6 $9{,}251 \pm 0{,}002$ eV. Это соответствует большей прочности связи C—D по сравнению с C — H. Если применить формулу Лондона для дисперсионной энергии в виде [24]

$$|\varepsilon| = \frac{3\alpha^2}{4r^6} I, \tag{6}$$

то имеем

$$\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_H} = \frac{\alpha_D^2 r_H^6 I_D}{\alpha_H^2 r_D^6 I_H} \approx \left(\frac{\alpha_D}{\alpha_H}\right)^2 \left(\frac{v_H}{v_D}\right)^2 \frac{I_D}{I_H}\,. \tag{7}$$

Подстановка в (7) приведенных выше значений α, (v_H/v_D) и I для C_6H_6 и C_6D_6 (91% D) приводит к результату, что ε_H превышает ε_D примерно на 0,6%. Учитывая, что эти вычисления имеют характер приближений, можно считать, что формулы Лондона (6) и Слетера — Кирквуда (4) дают близкие значения изотопного эффекта в дисперсионной энергии.

Связь между постоянными ван-дер-Ваальса и дисперсионной энергией для бездипольных жидкостей дается соотношением [18]

$$ab = \frac{4\pi^2}{9} N_A^3 \,|\,\varepsilon\,|\, r^6, \tag{8}$$

где a — постоянная ван-дер-Ваальса, N_A — число Авогадро. Если, как и выше, принять, что $b_D/b_H \approx v_D/v_H$ и $(r_D/r_H)^3 \approx v_D/v_H$, то получается

$$\frac{a_D b_D}{a_H b_H} = \frac{\varepsilon_D r_D^6}{\varepsilon_H r_H^6} \approx \frac{\varepsilon_D v_D}{\varepsilon_H v_H}\,. \tag{9}$$

Из (5) и (9) следует, что для бензола с 91% D $a_D < a_H$ на 0,6%, а $\pi_D < \pi_H$ на 0,2%, где $\pi = a/v^2$ — внутреннее давление.

Таким образом, применение уравнений (1), (2), (4), (6) и (8) хотя имеет приближенный характер, но показывает, что описанные выше эффекты, к которым приводит замещение в бензоле водорода дейтерием,— снижение поляризуемости, дисперсионной энергии и внутреннего давления, увеличение «свободного объема» и сжимаемости, уменьшение скорости ультразвука — согласуются между собой; они являются следствием увеличения массы атомов и обусловленного этим уменьшения нулевой энергии атомных связей.

Так как при замещении в бензоле водорода дейтерием уменьшается дисперсионная энергия, то можно ожидать уменьшения при этом и теплоты парообразования $\Delta H_{пар}$. По данным [7], вычисленным по давлению пара, в области 0°÷80° $(\Delta H_{пар})_H - (\Delta H_{пар})_D = 21$ *кал/моль* при 100% D. Давис и

Шисслер [14] нашли, что при 82° эта разность составляет 8 *кал/моль*, при 80° она равна 27, но при 25° имеет величину —8 *кал/моль*. Однако эти исследователи отмечают, что, ввиду приближенности расчета (по эмпирическому уравнению для давления пара) и небольшой величины изотопной разности теплот парообразования бензола, некоторые из вычисленных ими значений ее являются сомнительными. По-видимому, на основании указанных данных можно считать, что относительное различие в теплотах парообразования бензола и его дейтероаналога имеет тот же знак и тот же порядок величины, что и вышеприведенное ориентировочное значение различия в дисперсионной энергии, по крайней мере, при температурах, не близких к точке затвердевания.

Как видно из табл. 1, замещение в бензоле 91% водорода дейтерием вызывает повышение вязкости на 5,5 ÷ 4,8%, в зависимости от температуры. При 50% дейтерия увеличение вязкости пропорционально меньше. Эти данные соответствуют результатам работы [6] и подтверждают, что у бензола величина η_D/η_H (1,065 при 100% D и 20° C) значительно превышает значение $(M_D/M_H)^{1/2}$ (1,038 при 100% D).

В изученном интервале температуры (15° — 70° C) графики $\lg\eta - 1/T$ отклоняются от прямолинейности на величину, соответствующую экспериментальной ошибке определения η, равной 0,2—0,3%. Вместе с ошибкой измерения T это дает ошибку графического определения энергии активации вязкого течения около 10 *кал/моль*. Интересно сопоставить изотопные эффекты в вязкости и в давлении пара дейтеробензола. В работах [7] и [14] было установлено, что во всем исследованном интервале температуры (10° ÷ 82°C) давление пара C_6D_6 на 2,5 ÷ 2% выше*, чем у C_6H_6. Наряду с этим, как мы видели выше, дейтеробензол проявляет большую вязкость, чем его водородный аналог. В то время как энергия активации вязкого течения в изученном интервале температуры повышается при замещении водорода дейтерием, теплота парообразования, наоборот, при этом уменьшается (по крайней мере, выше 40° C).

Постоянные уравнения $\eta = A \exp(E/RT)$

%D	E, *кал/моль*	$A \cdot 10^8$
0	2425	10100
50,5	2455	9900
91,0	2480	9730

Выражаем благодарность А. И. Бродскому за обсуждение результатов.

Выводы

1. Изучен изотопный эффект в скорости ультразвука, сжимаемости, поляризуемости и вязкости бензола при содержании в нем 50% и 91% дейтерия, в интевале 10—60° C.

2. Уменьшение нулевой энергии связей углерод — водород при замещении водорода дейтерием вызывает снижение поляризуемости. Вследствие этого в бензоле уменьшается дисперсионное взаимодействие, увеличивается «свободный объем» и сжимаемость, снижается теплота парообразования.

3. Замещение в бензоле 90% водорода дейтерием вызывает снижение скорости звука на 6%. Это объяснено повышением молекулярного веса и ослаблением ван-дер-ваальсового взаимодействия.

4. Изотопные изменения изученных свойств бензола пропорциональны содержанию дейтерия.

Горьковский государственный университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила 18.III.1957

* Температура кипения C_6D_6 на 0,8° ниже, чем у C_6H_6 [7].

ЛИТЕРАТУРА

F. C. Collins a. H. Raffel, J. Chem. Phys., 22, 1728, 1954.
J. F. Kincaid a. H. Eyring, J. Chem. Phys., 6, 620, 1938; С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИИЛ, 1948.
T. C. Collins a. M. H. Navidi, J. Chem. Phys., 22, 1254, 1954.
R. T. Lagemann, L. W. Gilley a. E. G. McLeroy, J. Chem. Phys., 21, 819, 1953; D. R. MacMillan a. R. T. Lagemann, J. Acoust. Soc. America, 19, 956, 1947; M. Pancholy, J. Acoust. Soc. America, 25, 1003, 1953; P. P. Heusinger, Naturwissenschaften, 36, 279, 1949.
. И. Б. Рабинович, В. Г. Голов, Н. А. Ефимова и С. М. Рустамов, Докл. АН СССР, 1957.
. J. A. Dixon a. R. W. Schiessler, J. Phys. Chem., 58, 431, 1954.
. C. K. Ingold, G. G. Raisin a. C. L. Wilson, J. Chem. Soc., 915, 1936.
. R. T. Davis, Jr, a. R. W. Schiessler, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2763, 1953.
. A. Klit u. A. Langseth, Z. phys. Chem., 176, 65, 1936.
. J. A. Dixon a. R. W. Schiessler, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2197, 1954.
. А. З. Голик и С. Д. Равикович, Укр. хим. ж., 21, 39, 1955.
. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, I, 1947 u. II, 1931. Ergänzungebände; J. Timmermans, Physico-chemical constants of pure organic compounds, 1950.
. W. Schaaffs, Z. Phys., 114, 110, 1939; 115, 69, 1940; Ann. Physik, (5), 40, 393, 1941; Л. Бергман, Ультразвук и его применение в науке и технике, ИИЛ, 1956.
. R. T. Davis, Jr. a. R. W. Schiessler, J. Phys. Chem., 57, 966, 1953.
. M. Burton, J. Chem. Educ., 28, 404, 1921; S. Gordon, M. Burton, Science, 115, 406, 1952.
. А. Вайсбергер, Физические методы органической химии, т. I, ИИЛ, 1950.
. А. И. Бродский, Химия изотопов. Изд-во АН СССР, 1957.
. М. В. Волькенштейн. Строение и физические свойства молекул, Изд-во АН СССР, 1955.
. W. R. Angus, C. R. Baily, J. B. Hale, C. K. Ingold, A. H. Leckie, C. G. Raisin, J. W. Thompson a. C. L. Wilson, J. Chem. Soc., 971, 1936; N. Harzfeld, J. W. Hobden, C. K. Ingold a. H. G. Poole, J. Chem. Soc., 272, 1946.
. C. K. Ingold a. C. L. Wilson, J. Chem. Soc., 941, 1936.
. J. C. Slater a. J. G. Kirkwood, Phys., Rev., 37, 682, 1931.
. J. G. Kirkwood, Phys. Z., 33, 57, 1932.
. P. G. Wilkinson, J. Chem. Phys., 24, 917, 1956.
. Ф. Лондон, Усп. физ. наук, 17, 421, 1937.

THE EFFECT OF SUBSTITUTING DEUTERIUM FOR HYDROGEN ON THE ULTRASONIC VELOCITY, REFRACTION AND VISCOSITY OF BENZENE

I. B. Rabinovich, *V. I. Kucheryavii* and *P. N. Nikolaev* *(Gorkiĭ)*

Summary

The rate of ultrasound in 50% and 91% deutero substituted benzene and its density ave been measured over the range 10—60° C and its compressibility has been calculated.
Substitution of 90% of the benzene hydrogens by deuterium has been shown to increase e «free volume» of the benzene by about 9%. Correspondingly the deutero product as a compressibility exceeding the ordinary benzol by 6%.
The refraction has also been determined, it being found that 90% deuterium substiution for hydrogen in the benzene lowers its static polarization by about 0,5%. On is basis it has been shown that the dispersion energy of the molecular interaction and e Van der Waals *a* constant are less by 0.4 — and 0.6 respectively for the deutero roduct than for its hydrogen analog.
These isotopic effects are explained in that owing to the fall in the zero energy of the arbon-hydrogen bond on substituting hydrogen for deuterium, the frequency of the ectronic transition from the zero to higher levels increases which in turn lowers the ectronic polarizability.
The viscosity has also been determined over the range 10—70°. The isotopic effect general is in harmony with the data of (4).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ ЛЕЙКОМЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО И ЛЕЙКОТОЛУИДИНОВОГО СИНЕГО

Б. П. Никольский и В. В. Пальчевский

До настоящего времени возможности, заложенные в спектрофо- метрическом методе, применительно к органическим окислительно-восст новительным обратимым системам почти не использовались. Между т изучение электронных спектров поглощения в видимой и, особенно, ультрафиолетовой области спектра может не только подтвердить суп ствование различных продуктов окисленной и восстановленной форм в щества, но и позволяет определить значения констант их диссоциаци

В настоящей работе объектами исследования явились лейкоформ двух представителей класса тиазиновых красителей, а именно — ле кометиловый синий и лейкотолуидиновый синий, которые ранее бы изучены нами потенциометрическим методом [1, 2]. Ниже даны стру турные формулы этих веществ (в щелочных растворах)

лейкометиленовый синий:

(CH₃)₂N — [бензольное кольцо] — S — [бензольное кольцо] — N(CH₃)₂; — N(H) —

лейкотолуидиновый синий:

$(CH_3)_2N$ — S — NH_2, — N — CH_3, H **или** $(CH)_3N$ — S — NH_2, CH_3, — N —, H

Боковые аминогруппы способны в кислых растворах последовательн присоединять ионы водорода. Если обозначить ядро лейкоформы эти красителей через R, то следует ожидать образования в кислых раствора катиона с двумя положительными зарядами RH_3^{2+}. При повышении р происходит диссоциация сначала с образованием катиона, несущег один положительный заряд, и затем нейтральной молекулы RH. Дальн нейшая диссоциация RH не имеет места, так как группа $>NH$, связываю щая оба бензольных кольца, не является протоногенной (по крайне мере, при значениях $pH<13$).

Таким образом, можно ожидать, что в растворе лейкотиазинового красителя в зависимости от pH будут иметь место следующие протоли тические равновесия:

$$RH_3^{2+} \rightleftarrows RH_2^{+} + H^{+} \qquad (K_1), \qquad (1$$

$$RH_2^{+} \rightleftarrows RH + H^{+} \qquad (K_2), \qquad (2$$

где в скобках обозначены отвечающие этим равновесиям константы.

Изложенные выше представления о состоянии лейкотиазиновых кра сителей в растворе следуют из свойств и строения веществ и подтверждают

я данными потенциометрических измерений [1—3]. Данные потенцио-етрических измерений говорят также о том, что константы K_1 и K_2 лизки по значению. Близость этих констант означает, что еще до окон-ания диссоциации катиона RH_3^{2+} начинается диссоциация катиона RH_2^+. Это обстоятельство приводит к тому, что становится невозможным по-лучить раствор, содержащий только катион RH_2^+, и что при некоторых значениях pH будут совместно присутствовать все три продукта протоли-тической диссоциации.

Для решения задачи спектрофотометрического нахождения двух близких констант диссоциации мы воспользовались методом, предложенным Тамером и Фойгтом [4]. Метод дает вполне удовлетворительные результаты в тех случаях, когда различные про-дукты диссоциации имеют максимумы поглощения приблизительно при одной и той же длине волны. Тамер и Фойгт воспользовались тем обстоятельством, что, по крайней ме-ре, для многих систем кривая зависимости оптической плотности от pH имеет максимум или минимум в области pH, где преобладает продукт первой ступени диссоциации. Образование экстремальной точки позволяет получить следующие выражения:

$$K_1K_2 = a_0^2\,\frac{D_m - D}{D_m - D_3} \quad (3)$$

$$K_1 = \frac{1}{D_m - D}\left[\left(D - D_1)a_{H^+} - a_0(D_m - D\right)\right] +$$

$$+ \frac{a_0}{D_m - D}\left[\frac{(D - D_3)(D_m - D_1)}{D_m - D_3}\,\frac{a_0}{a_{H^+}} - D_m + D_1\right], \quad (4)^*$$

где a_0 и D_m— соответственно активность ионов водорода и оптическая плотность в точ-ке экстремума кривой D — pH; D_1 и D_3— оптическая плотность соответственно чистых растворов недиссоциированной кислоты и ее аниона; D — оптическая плотность при некоторых выбранных значениях pH (a_{H^+}), при которых находятся в равновесии все продукты протолитической диссоциации.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. Измерения выполнены на спектрофотометре СФ-4 с соблюдением ряда условий. В частности, постоянно обращалось внимание на калибровку шкалы длин волн, вводилась поправка на различие в пропускании пустых кювет. Особенно тщательные измерения в области максимумов поглощения производи-лись при помощи лупы, с систематической проверкой постоянства нулевого отсчета. Измерения значений оптической плотности делались в среднем через 5 mμ, а в области вблизи максимума полосы поглощения — через 1 mμ (при спектральной ширине щели 2 mμ).

Свойства лейкотиазиновых красителей, особенно их чувствительность даже к сле-дам кислорода, который легко их окисляет, предъявляют особые требования к ме-тодике спектрофотометрирования этих веществ. Нужен прибор, который позволял бы восстановить краситель до лейкоформы, перелить раствор в предварительно обес-кислороженную кювету, устроенную так, что раствор, благодаря ее герметичности, мо-жет сохраняться без изменения, и так, что кювета может быть снимаема и переносима.

Применявшийся нами прибор представлен на рис. 1. Прибор состоит из сосуда для восстановления *1* и съемной прямоугольной кюветы *2*, соединяемых посредством шлифа *9*. Сосуд *1* заполнен платинированными стеклянными кольцами. В него заливал-ся раствор окисленной формы красителя с заданным значением pH и определенным зна-чением ионной силы. Раствор восстанавливался пропусканием водорода снизу при со-ответствующем положении трехходового крана *8*. Поворот этого крана позволял про-пускать ток водорода также через кювету *2*. Наконец, третий поворот крана *8* при от-крытом кране *6* позволяет заполнить кювету раствором лейкоформы. После заполнения кюветы краны *6*, *8*, *12* и *15* закрывались, кювета снималась со шлифа *9* и устанавлива-лась в спектрофотометре для снятия кривой поглощения.

В качестве съемной кюветы была использована прямоугольная кювета из комплек-та спектрофотометра СФ-4 (изображено на рис. 1 справа). Кювета закрывается пробкой из плексигласа *13*, в которой герметически закреплена стеклянная трубка *11*, снабжен-ная краном *12* и заканчивающаяся шлифом *9*. Внутри трубки *11* впаян капилляр *10*, выведенный через боковую трубку *14*, к которой присоединялся гидравлический затвор (на рисунке не показан). Описанное дополнительное устройство позволяет перемещать

* Вывод уравнений (3) и (4) дан в Приложении.

раствор восстановленной формы в кювету и спектрофотометрировать, избегая контакт с кислородом воздуха.

Спектрофотометрические измерения заканчивались определением истинной концентрации лейкоформы переводом ее в окисленное состояние. Эта операция была вызвана изменением первоначальной концентрации красителя в исходном растворе вследствие адсорбции лейкоформы красителя в процессе восстановления в сосуде *1* (рис. 1). Окисление лейкоформы производилось следами перекиси водорода. Опытная проверка на окисленной форме показала, что этот окислитель не вызывает никаких видимых изменений в величине оптической плотности красителя. После окисления мы спектрофотометрически определяли концентрацию окисленной формы красителя, которая, следовательно, отвечала концентрации лейкоформы в данном растворе. Получаемые значения оптической плотности иногда оказывались двое меньше значения этой величины в исходном растворе (до восстановления). На основании измеренной концентрации найденная оптическая плотность пересчитывалась на стандартную концентрацию исходного раствора: $1 \cdot 10^{-5}$ *M* для лейкометиленового синего и $8,26 \cdot 10^{-6}$ *M* для лейкотолуиди-

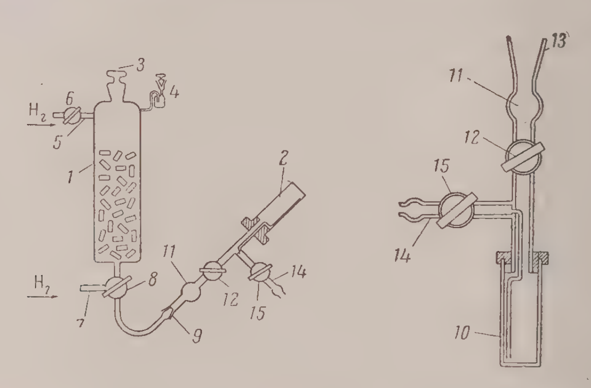


Рис. 1. Прибор для спектрофотометрических измерений растворов лейкокрасителей

нового синего. Наши экспериментальные данные показали, что, по крайней мере, в относительно узком участке концентраций красителя (например, $0,6—1,2 \cdot 10^{-5}$ для метиленового синего), наблюдается хорошее подчинение закону Бера, и что, следовательно, такой пересчет не вносит существенной ошибки. Кроме того, в растворах с $pH > 5,5$ пришлось вводить поправку на адсорбцию красителя в кювете *.

Таким образом, спектрофотометрические измерения включали три этапа. На первом, предварительном, в специальном приборе окисленная форма с заданным значением pH действием водорода в присутствии платины восстанавливалась, а затем переливалась в кювету. На втором этапе производились собственно измерения на спектрофотометре. Наконец, на заключительном этапе определялась истинная концентрация лейкоформы.

Оценка вероятной ошибки отдельного опыта дает в большинстве случаев $\pm 1,5$—2% от величины оптической плотности на максимуме поглощения. Примерно такой же величины достигает средняя ошибка отдельного наблюдения оптической плотности. Эти ошибки дают представления о воспроизводимости опытов. Кроме того, средние значения могут содержать систематическую ошибку, связанную с адсорбцией красителя на платине и стекле, так как попраку на адсорбцию нельзя считать достаточно надежной: в отдельных случаях эта поправка достигает величины, сравнимой с основой величиной (измеренной концентрации).

Нами также не учитывается адсорбция лейкоформы красителя на стенках кюветы. Мы полагаем, что возможная систематическая ошибка не превышает 3—4% от величины оптической плотности. Все измерения проводились при $20 \pm 2°$ С. Получение чистых красителей в виде их солянокислых солей и приготовление буферных растворов описаны ранее [1, 2].

---

* Специальные опыты показали, что кажущееся уменьшение оптической плотности тиазинового красителя в растворах с $pH > 5,5$ объясняется сильной его адсорбцией на стеклянных, кварцевых и других поверхностях. Так, если из мерной колбы вылить раствор красителя в буферном растворе с $pH > 5,5$ и после этого промыть колбу 0,001 *N* соляной кислотой, то соляная кислота десорбирует со стенок колбы такое количество красителя, которое с точностью до 1—2% соответствует уменьшению его содержания в буферном растворе.

Спектры поглощения лейкометиленового синего и лейкотолуидинового синего

По данным Холста [5] и Вле [6, 7] в кислых растворах максимум основной полосы поглощения лейкометиленового синего лежит при λ = 255 mμ. А. Т. Вартанян [8, 9] определил положение этого же максимума для раствора лейкометиленового синего в 0,1 N соляной кислоте при 250 mμ, а для твердой пленки 265 mμ. Слабый максимум отмечается Холстом [5] 330 mμ, а также Вартаняном [8, 9] 320 mμ (раствор) и 335 mμ (твердая пленка лейкокрасителя). По спектру поглощения лейкотолуидинового синего в литературе, насколько нам известно, сведений нет.

Пользуясь описанной выше методикой, мы установили присутствие в разных областях pH трех равновесных продуктов лейкоформы. На рис. 2 показаны спектры поглощения трех растворов лейкометиленового синего. Зна-

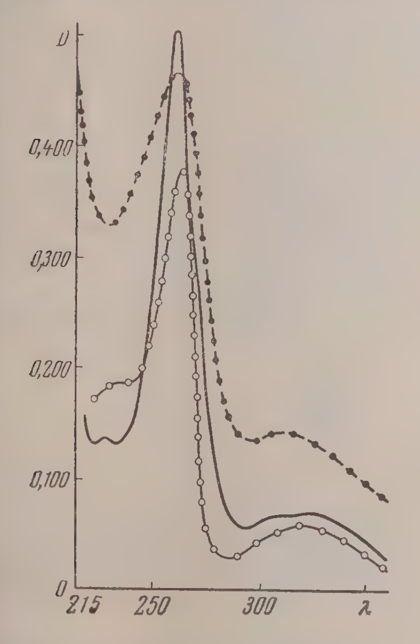


Рис. 2. Спектры поглощения растворов лейкометиленового синего; $c = 1 \cdot 10^{-5}$ *M* · 1 — pH = 1,93; *2* — щелочной раствор; *3* — pH = 5,28

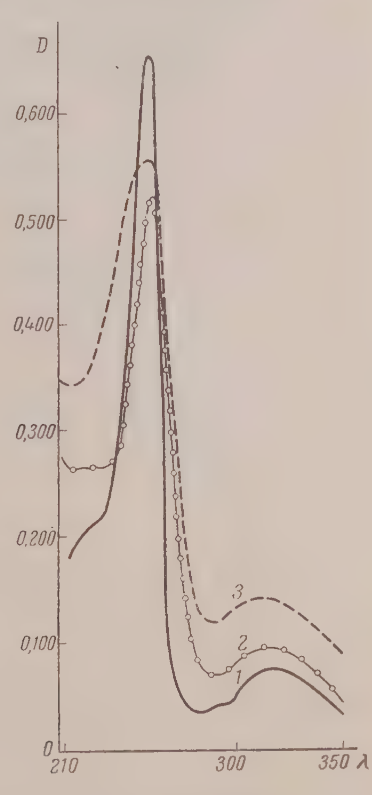


Рис. 3. Спектры поглощения растворов лейкотолуидинового синего; $c = 8{,}26 \cdot 10^{-6}$ *M*; *1* — pH = 2,94; *2* — pH = 5,0; *3* — pH = 9,77

чения pH растворов выбраны таким образом, чтобы получить спектры чистых продуктов $RH^{2+}{}_3$ и RH, первый из которых является единственной формой существования лейкометиленового синего в кислом, а второй — в щелочном растворе. Третья кривая соответствует значению pH = 5,28, при котором концентрация продукта RH_2^+ близка к своему максимальному значению, судя по значениям констант, определенных потенциометрическим методом [1].

Кривая поглощения *1* (pH = 1,93), т. е. кривая поглощения RH_3^{2+} имеет резко выраженный максимум поглощения при λ = 256 mμ. Кроме того, наблюдается возрастание поглощения в области коротких волн, а также видны два незначительных максимума при 227—231 mμ и 315—320 mμ. Появление RH_2^+ приводит к постепенному, незначительному,но

определенному перемещению максимума в сторону более длинных волн (от 256 до 258 mμ) и сопровождается уменьшением молярного коэффициента поглощения. Диссоциация RH_2^+ до RH проявляется в обратном процессе: возвращение максимума к прежней длине волны, т. е. к $\lambda = 256$ mμ (кривая *2*) и увеличению молярного коэффициента поглощения, причем эта величина остается все же меньше того значения, которое наблюдается в кислой области и соответствует ионам RH_3^{2+}.

Следует отметить резкое увеличение поглощения формы RH в области коротких волн. Нами замечено, что интенсивность такой полосы изменяется по невыясненным причинам во времени, и что иногда поглощение в области самых коротких волн настолько возрастает, что начинает оказывать влияние на поглощение основной полосы. Полоса поглощения, лежащая в длиноволновой части ультрафиолетовой области, также претерпевает изменения в щелочных растворах, сопровождающиеся смещением максимума и значительным увеличением оптической плотности.

Спектр поглощения лейкотолуидинового синего (рис. 3) качественно не отличается от спектра лейкометиленового синего. Максимум основной полосы поглощения по мере увеличения pH также закономерно уменьшается и смещается в сторону более длинных волн (до 258 mμ), а затем снова начинает расти, причем максимум возвращается в прежнее положение 256 mμ.

Рассмотрение спектров поглощения продуктов обоих лейкокрасителей показывает, что заместители в ядре этих лейкотиазиновых красителей не влияют на положение основной полосы поглощения. С другой стороны, и лейкометиленовый синий и лейкотолуидиновый синий проявляют при разных pH совершенно сходные изменения молярного коэффициента поглощения и положения максимума основной полосы. Качественно это явление может быть объяснено следующим образом.

В кислых растворах существует только соединение RH_3^{2+}, его структурная формула:

$$\left[\mathrm{X_2N(H)}-\mathrm{C_6H_3}\begin{matrix}-\mathrm{S}-\\-\mathrm{N(H)}-\end{matrix}\mathrm{C_6H_2(X)}-\mathrm{N(H)X_2}\right]^{2+}, \qquad \text{(I)}$$

указывает на симметричность расположения положительных зарядов в молекуле. Отщепление одного протона вследствие диссоциации приводит к образованию несимметричного в электрическом отношении соединения:

$$\left[\mathrm{X_2N(H)}-\mathrm{C_6H_3}\begin{matrix}-\mathrm{S}-\\-\mathrm{N}-\end{matrix}\mathrm{C_6H_2(X)}-\mathrm{NX_2}\right]^{+}. \qquad \text{(II)}$$

Наконец, в результате диссоциации второго протона образуется нейтральная и, следовательно, электрически симметричная молекула:

$$\mathrm{X_2N}-\mathrm{C_6H_3}\begin{matrix}-\mathrm{S}-\\-\mathrm{N}-\end{matrix}\mathrm{C_6H_2(X)}-\mathrm{NX_2}. \qquad \text{(III)}$$

Максимум поглощения нейтральной молекулы (III) и несущего два положительных заряда катиона (I) лежат при одной и той же длине волны. Объяснение этому явлению может быть найдено в том, что происходит взаимная компенсация влияния симметрично расположенных протонов на электронную оболочку лейкосоединения. Влияние на молекулу в целом одного положительного заряда катиона (II) не компенсируется вторым

ожительным зарядом, что вызывает небольшое смещение максимума лощения и уменьшение молярного коэффициента поглощения.

Определение констант диссоциации. На рис. 4 5 для изученных лейкокрасителей в виде светлых кружочков отлоны экспериментально полученные значения оптической плотности = 256 mμ) при различных значениях pH. По этим точкам проведены лошные кривые. Пунктирные линии на рисунках дают представление границах средней погрешности наблюдения (1.5—2%).

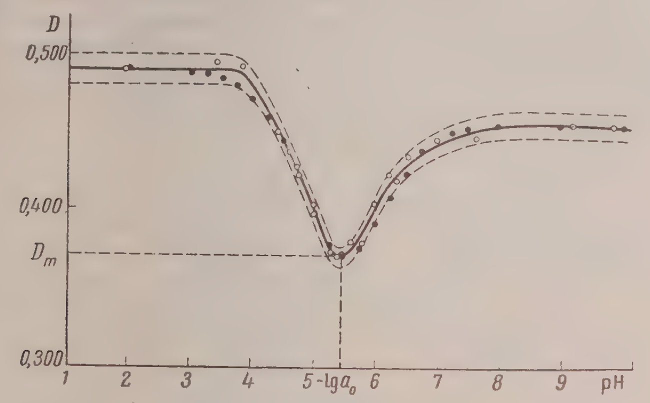


Рис. 4. Зависимость D — pH ($\lambda = 256$ mμ). Лейкометиленовый синий

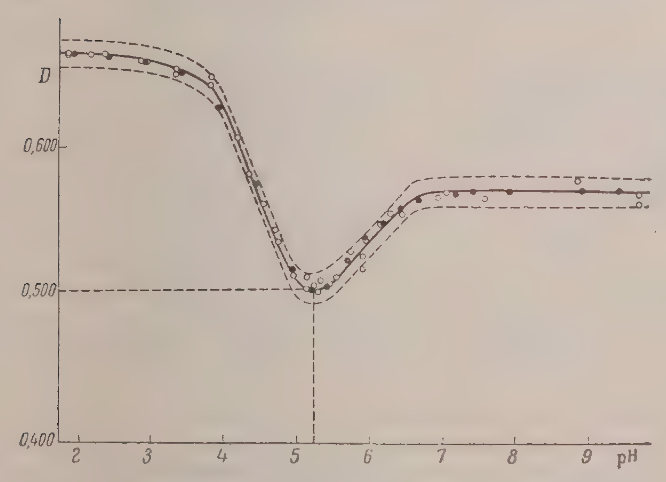


Рис. 5. Зависимость D — pH ($\lambda = 256$ mμ). Лейкотолуидиновый синий

Эти кривые могут быть интерпретированы следующим образом. Поскольку при низких значениях pH в растворе существует только один лейкопродукт RH_3^{2+}, оптическая плотность не зависит от pH, и кривая имеет горизонтальный ход. При дальнейшем повышении pH начинается диссоциация этого продукта с образованием RH_2^+, имеющего меньший коэффициент поглощения, чем продукт RH_3^{2+}. Вследствие этого кривая зависимости оптической плотности D от pH понижается с ростом pH, пока не доходит до точки минимума. Далее кривая повышается вследствие того, что начинается диссоциация продукта RH_2^+, причем образующийся новый продукт RH обладает значительно большим коэффициентом погло-

щения, чем RH_2^+. При еще больших значениях pH наступает полная дис-социация продуктов RH_3^{2+} и RH_2^+, и в растворе остается только RH, в результате чего кривая D—pH снова становится горизонтальной.

Для лейкоформ обоих красителей при помощи кривой D—pH (рис. и 5) были определены: оптическая плотность в точке минимума (D_m), величина a_0, а также значения оптической плотности D_1 и D_3 на го-ризонтальных участках кривой, отвечающих соответственно чисты продуктам RH_3^{2+} и RH. Кроме того, из тех же графиков были определены значения активности водородных ионов a_{H^+} [входящих в уравнение (4) для нескольких значений D на нисходящей и восходящей ветвях кривых.

Вычисления по формулам (3) и (4) для разных значений D и соот-ветствующих им значений a_{H^+} дают значения констант диссоциации которые приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значение констант диссоциации при 20° С

Лейкокраситель	Константы диссоциации	
	$K_1 \cdot 10^{-5}$	$K \cdot 10^{-6}$
Лейкотолуидиновый синий	1,9±0,4 (1,55)	3,2±0,6 (3,9)
Лейкометиленовый синий	0,63±0,05 (0,97)	2,8±0,2 (1,36)

Примечание: В скобках даны значения констант диссоциации, полученные из потенциометрических измерений соответствующих окислительно-восстановительных систем.

Расхождение между значениями констант диссоциации, полученными потенциометрическим и спектрофотометрическими методами, соответствует ошибке в графическом нахождении pH, отвечающей выбранным значениям D всего в ± 0,1—0,2 единиц pH, что, в свою очередь, отвечает ошибке в определении концентрации, а значит, и оптической плотности около ± 2%, т. е. лежит в пределах указанной выше ошибки наших измерений, обусловленной сильной адсорбционной способностью лейкокрасителей. Вторая причина расхождения связана с тем, что положение минимума на кривой D—pH определяется с точностью до ± 0,1 pH. Так, например, для толуидинового синего (рис. 5) положение минимума можно было бы с равным основанием принять при pH = 5,25 вместо 5,30. Однако это небольшое смещение заметно изменяет значение константы K_1, увеличивая расхождение с данными потенциометрического метода.

Приведенные выше сопоставления значений констант протолитической диссоциации лейкокрасителей, полученных двумя независимыми методами, показывают, что спектрофотометрический метод уступает по точности предложенному нами потенциометрическому методу [1, 2], главным образом вследствие трудности учета явлений адсорбции. Однако и в более благоприятных случаях, которые не осложняются подобными явлениями, потенциометрический метод позволяет получить более надежные результаты. Причина заключается в том, что определение pH в точке минимума в потенциометрическом методе производится на основании симметричности кривой зависимости электродвижущей силы цепи без переноса, составленной из окислительно-восстановительного и водородного полу-элементов, от pH, в то время как кривая зависимости оптической плотности от pH несимметрична, что понижает точность графического определения pH в точке минимума. Поэтому мы считаем, что данные спектрофотометрического исследования подтверждают результаты потенциометрического исследования [1, 2], но последние следует считать более точными.

…оретическое уравнение

$$D = \frac{Da_{1\,H^+}^2 + D_2 a_{H^+} K_1 + D_3 K_1 K_2}{a_{H^+}^2 + K_1 a_{H^+} + K_1 K_2}, \quad (5)^*$$

…е D_2 — оптическая плотность чистого раствора катиона RH_2^+ позволяет …сколько иным способом сопоставить экспериментальные данные, по…ченные при спектрофотометрических измерениях, с потенциометри…скими, а также рассчитать величину D_2 и молярный коэффициент по…ощения ε_2 соединения RH_2^+, которые не могут быть определены …посредственными измерениями. Для расчета D_2 по уравнению (5) мы …спользовались потенциометрическими данными для констант K_1 и K_2 …абл. 1, данные в скобках) и опытными значениями D_1, D_3, а также …начениями D при различных pH в той области pH, в которой значитель…ая часть лейкосоединений находится в виде продукта RH_2^+. Средние …ачения оптической плотности D_1, D_2 и D_3 приведены в табл. 2 (кон…ентрации лейкосоединений указаны в таблице). В этой же таблице даны …начения молярных коэффициентов поглощения ε_1, ε_2, ε_3 всех продуктов …ротолитической диссоциации лейкосоединений.

Таблица 2

Лейкокраситель	ε_1	ε_2	ε_3	D_1	D_2	D_3	C (M)
Лейкометиленовый синий	50000	30000	46000	0,495	0,289	0,463	$1\cdot10^{-5}$
Лейкотолуидиновый синий	80000	48000	69000	0,663	0,400	0,570	$8,26\cdot10^{-6}$

Мы рассчитали по уравнению (5), потенциометрическим константам … приведенным в табл. 2 данным для D_1, D_2, D_3 значения оптической …лотности и нанесли их на рис. 4 и 5 в виде кружочков с крестиками. Из рисунков видно, что рассчитанные значения оптической плотности удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным и лежат в пределах, ограниченных пунктирными линиями, т. е. в пределах оцененной выше погрешности измерений. Этим доказывается соответствие результатов исследования протолитических равновесий в наших системах двумя методами (спектрофотометрическим и потенциометрическим).

Парциальные составляющие оптической плотности. На основании принципа аддитивности оптической плотности мы для изученных нами лейкосоединений можем записать

$$D = D_1 x + D_2 y + D_3 z, \quad (6)$$

где $D_1 x$, $D_2 y$ и $D_3 z$ — парциальные составляющие общей оптической плотности D раствора, приходящиеся на соответствующие компоненты в той концентрации, в которой они находятся в данном растворе.

Как и раньше, величины D_1, D_2 и D_3 отвечают тому значению оптической плотности, которую имели бы продукты протолитической диссоциации лейкосоединения, т. е. RH_3^{2+}, RH_2^+ и RH при условии, что раствор содержит только один из указанных продуктов. Их значение определяются равенствами:

$$D_1 = \varepsilon_1 cd;\ D_2 = \varepsilon_2 cd;\ D_3 = \varepsilon_3 cd, \quad (7)$$

где c — общая концентрация лейкокрасителя; d — толщина поглощающего слоя (в наших опытах $d = 1$).

* Вывод уравнения см. в Приложении.

Относительные количества или доли продуктов диссоциации выражаются соотношениями:

$$x = \frac{\text{концентрация продукта } RH_3^{2+}}{\text{общая концентрация лейкосоединения}} = \frac{c_1}{c} = \frac{a_{H^+}^2}{a_{H^+}^2 + K_1 a_{H^+} + K_1 K_2}; \quad (8а)$$

$$y = \frac{c_2}{c} = \frac{K_1 a_{H^+}}{a_{H^+}^2 + K_1 a_{H^+} + K_1 K_2}; \quad (8б)$$

$$z = \frac{C_3}{C} = \frac{K_1 K_2}{a_{H^+}^2 + K_1 a_{H^+} + K_1 K_2} \quad (8в)^*$$

Произведения в правой части выражения (6), названные нами парциальными составляющими общей оптической плотности или парциальными оптическими плотностями, дают распределение оптической плот-

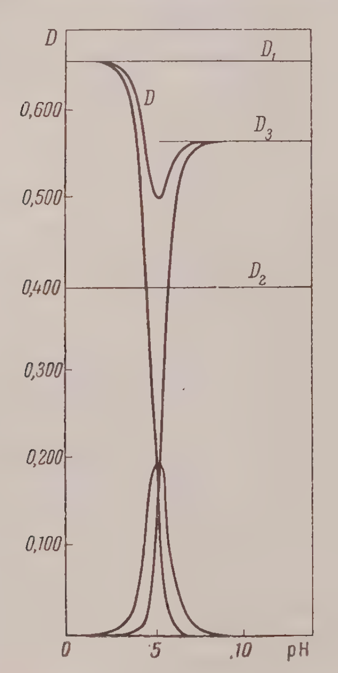


Рис. 6. Общая и парциальные оптические плотности. Лейкотолуидиновый синий

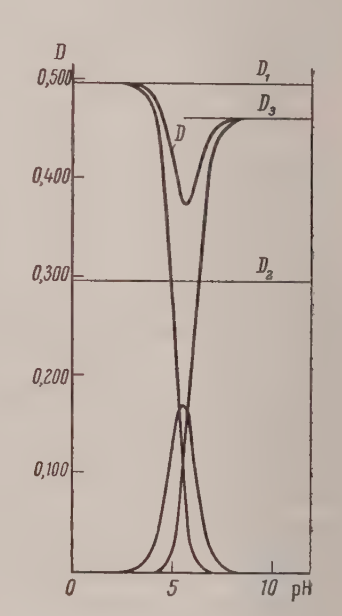


Рис. 7. Общая и парциальные оптические плотности. Лейкометиленовый синий

ности при некотором pH между тремя равновесными формами лейкосоединения, а их сумма — значение оптической плотности всего раствора при этом значении pH.

---

* Эти соотношения нетрудно вывести при помощи общей концентрации лейкокрасителя, представленной суммой концентраций отдельных продуктов протолитической диссоциации:

$$c = c_1 + c_2 + c_3,$$

и выражений для констант K_1 и K_2. Так, чтобы получить соотношение для x, выразим c через K_1, K_2 и активность ионов водорода a_{H^+}:

$$c = \frac{a_{H^+} + K_1 a_{H^+} + K_1 K_2}{a_{H^+}^2}.$$

Подставив полученное значение c в соотношение $x = c_1/c$, получим искомое выражение (8а).

…Пользуясь выражениями (6) и (8), мы рассчитали парциальные опти…ские плотности продуктов RH_3^{2+}, RH_2^+ и RH (D_1x, D_2y, D_3z). Эти …циальные оптические плотности наряду с экспериментально найден… оптической плотностью D раствора изображены графически на рис. 6 … лейкотолуидинового синего и на рис. 7 … лейкометиленового синего ($\lambda = 256$ mμ).

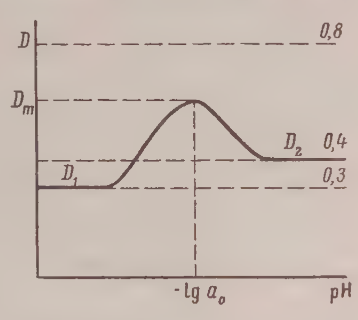


Рис. 8. Зависимость D — pH

Горизонтальные линии на диаграммах …чают значениям D_1, D_2 и D_3. Кри…, соответствующая произведению D_1x, …имптотически приближается в верхней …сти диаграммы к горизонтальной пря…й D_1, а внизу — к оси абсцисс. Подоб… этому ведет себя кривая D_3z, которая …и высоких значениях pH асимптоти…ски приближается к горизонтальной прямой D_3, а при низких — к оси абс…сс. Кривая D_2y не достигает горизон…льной прямой D_2 и имеет максимум.

Для примера рассмотрим для толуидинового синего (рис. 6) соотно…ения между парциальными оптическими плотностями при pH = 5:

$$\begin{aligned} D_1x &= 0{,}211 \\ +\,D_2y &= 0{,}195 \\ D_3z &= 0{,}109 \\ \hline D &= 0{,}515 \end{aligned}$$

…Экспериментальное значение 0,512.)

Выводы

1. Изучены спектры поглощения растворов лейкоформ метиленового …инего и толуидинового синего.

2. Разработана методика спектрофотометрического определения кон…тант протолитической диссоциации лейкоформ красителей.

3. Спектрофотометрическое исследование полностью подтвердило ре…ультаты, полученные ранее потенциометрическим методом.

4. Вычислены и представлены графически парциальные оптические …лотности, показывающие распределение общей оптической плотности … зависимости от pH между равновесными формами, образующимися …между равновесными формами при диссоциации лейкокрасителя.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Ниже мы даем вывод уравнений (3) и (4), являющихся основными в предложен…ном Тамером и Фойгтом (4) методе спектрофотометрического определения констант …диссоциации двухосновной кислоты.

Оптическая плотность D раствора двухосновной кислоты H_2A определяется урав…нением:

$$D = \varepsilon_1 C_{H_2A} d + \varepsilon_2 C_{\overline{HA}} d + \varepsilon_3 C_{\overline{A}} d, \qquad (а)$$

…где ε_1, ε_2, ε_3 и C_{H_2A}, C_{HA^-}, $C_{A^=}$ соответственно коэффициенты поглощения и кон…центрации продуктов протолитической диссоциации; d — толщина поглощающего …слоя.

Кажущиеся константы диссоциации кислоты могут быть представлены урав…нениями:

$$K_1 = \frac{a_{H^+} c_{HA^-}}{c_{H_2A}} \quad и \quad K_2 = \frac{a_{H^+} c_{A^=}}{c_{HA^-}}. \qquad (б)$$

Из уравнений (а) и (б) получим

$$D = \frac{(\varepsilon_1 a_{H^+}^2 + K_1 a_{H^+} + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 K_1 K_2)\, cd}{a_{H^+}^2 + K_1 a_{H^+} + K_1 K_2} = \frac{D_1 a_{H^+}^2 + D_2 a_{H^+} K_1 + D_3 K_1 K_2}{a_{H^+}^2 + K_1 a_{H^+} + K_1 K_2},$$

где c — общая концентрация кислоты.

Если представить зависимость оптической плотности при некоторой фиксирова ной длине волны от pH раствора, то часто кривая, отражающая эту зависимост имеет максимум или минимум в области pH, где преобладает форма HA^-. На рис. дана характерная кривая, полученная из уравнения (в) при некоторых произволы выбранных значениях K_1/K_2, ε_1, ε_2 и ε_3. Последним трем величинам соответствуют рисунке пунктирные линии.

Горизонтальные участки кривой D — pH, лежащие слева и справа от экстремум отвечают соответственно формам H_2A и A^{2-}. Оптическая плотность на этих участка будет равна

$$D_1 = \varepsilon_1 cd \text{ (г) и } D_3 = \varepsilon_3 cd.$$

Оптическая плотность в точке максимума (или минимума) определяется выраж нием:

$$D_m = \frac{(\varepsilon_1 a_0^2 + \varepsilon_2 K_1 a_0 + \varepsilon_3 K_1 K_2)\, cd}{a_0^2 + K_1 a_0 + K_1 K_2},$$

где a_0 — активность ионов водорода в точке экстремума. Дифференцирование уравн ния (в) дает для точки экстремума

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = 1 + \frac{K_1 K_2}{a_0^2}\left(1 - \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2}\right) - 2\frac{K_2}{a_0^2}\left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} - \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2}\right) = 0.$$

Из (ж), (д) и (е) следует соотношение (з):

$$K_1 K_2 = a_0^2 \frac{D_m - D}{D_m - D_3}.$$

Значение K_1 получим из уравнения (в), используя выражения (д), (е) и (з):

$$K_1 = \frac{1}{D_m - D}\left[(D - D_1)\, a_{H^+} - a_0 (D_m - D)\right] + \frac{a_0}{D_m - D}\left[\frac{(D - D_3)(D_m - D_1)}{(D_m - D_3)} \frac{a_0}{a_{H^+}} - D_m + D_1\right].$$

Поступила
22.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Никольский, М. С. Захарьевский, В. В. Пальчевски Уч. зап. ЛГУ, № 211, 70, 1956.
2. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Ж. физ. химии, 32, № 1958.
3. W. M. Clark, B. Cohen, H. D. Gibbs, Health Reports, 40, 1131, 192
4. B. J. Thamer, A. F. Voigt, J. Phys., Chem., 56, 225, 1952.
5. G. Holst, Diss. Lund, 1938.
6. F. Vles, Arch. phys. Biol., 16, № 5, Suppl. 27—30, 1943.
7. F. Vles, Arch. phys. Biol., 17, 75, 1944.
8. А. Т. Вартанян. Ж. физ. химии, 29, 1304, 1955.
9. А. Т. Вартанян. Ж. физ. химии, 29, 1447, 1955.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THE DISSOCIATION CONSTANTS OF LEUCOMETHYLENE BLUE AND LEUCOTOLUIDINE BLUE

B. P. Nikol'skii* and *V. V. Pal'chevskiĭ* *(Leningrad)

Summary

The absorption spectra of aqueous solutions of leucomethylene blue and leucotolu dine blue have been determined. With the aid of specially developed procedures the pr teolytic dissociation constants of the leucoforms of the dyes have been spectrophotome rically determined. The results are in good agreement with the results obtained previous by a potentiometric method.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 7

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

VII. ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН УГЛЕРОДА МЕЖДУ ГАЗООБРАЗНОЙ ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА И СПЛАВАМИ КАРБОНАТА НАТРИЯ С КАРБОНАТОМ КАЛИЯ ИЛИ СУЛЬФАТОМ НАТРИЯ

В. А. Шушунов и Б. Г. Затеев

В предыдущей статье [1] нами были изложены результаты исследова-
ия изотопного обмена углерода между двуокисью углерода и некоторыми
рбонатами. Настоящая работа посвящена изучению той же реакции,
не с чистыми карбонатами, а со сплавами соды с другими солями.
целью выяснения зависимости скорости изотопного обмена от состава
ердой фазы мы исследовали две бинарные системы:

$$K_2CO_3 — Na_2CO_3 \text{ и } Na_2CO_3 — Na_2SO_4.$$

Выбор этих систем был обусловлен тем, что обе они образуют непре-
ывный ряд твердых растворов и, кроме того, в первой из них в твердом
стоянии образуется химическое соединение $K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$.

Экспериментальная часть

Методика исследования. В качестве исходных веществ были взяты
мически чистые соли. Исследуемые образцы готовились путем сплавления смеси по-
шков соответствующих солей определенного состава в платиновом тигле и последую-
его быстрого их охлаждения. С целью создания большей однородности смеси расплав
дательно перемешивался. После охлаждения сплав солей размельчался и просеивал-
. Для опытов был использован порошок, который проходил через сито с 1600 отв./$см^2$,
не проходил через сито с 2500 отв./$см^2$. Эта фракция нагревалась сначала в тече-
е двух часов в вакууме порядка $1 \cdot 10^{-2}$—$3 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст., а затем в запаянных
пулах еще в течение 10 час.; температура при этом поддерживалась в пределах 400—
0° С. Такая термическая обработка порошков проводилась с целью их обезгажива-
я и создания однородности кристаллической структуры исследуемых веществ. Мы
тановили, что при этом не происходило укрупнения частиц порошка. Опыты по изо-
пному обмену с чистым карбонатом натрия проводились с препаратами, подвергши-
ся точно такой же обработке.

Последовательность операций при проведении опытов по изотопному обмену была
исана ранее [1].

Во всех опытах радиоактивный изотоп углерода C^{14} в виде карбоната натрия вво-
лся в твердую фазу, откуда он в процессе реакции переходил в газообразную фазу.
словной характеристикой интенсивности изотопного обмена, как и ранее [1], служи-
величина, в дальнейшем обозначаемая нами через X, пропорциональная концентра-
и радиоактивного изотопа углерода в газовой фазе. Значение X определялось как
оцентное отношение активности газа A после опыта к его активности A_0 в предполо-
ении, что весь радиоактивный изотоп углерода перешел из твердой в газообразную
зу:

$$C^{14}O_3^{2-} + CO_2 \rightleftarrows CO_3^{2-} + C^{14}O_2.$$

Во всех опытах бралось постоянное количество порошка 0,3 *г*, а давление газа всег-
было 200 *мм* рт. ст. Опыты проводились при таких условиях, при которых упругость
ссоциации карбонатов ничтожно мала.

Обсуждение результатов

Система $K_2CO_3 — Na_2CO_3$. Бинарная система $K_2CO_3 — Na_2CO_3$
иболее подробно изучена С. З. Макаровым и М. П. Шульгиной [2]
торые установили, что при определенных условиях в твердом состоя-
и происходит образование химического соединения $K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$.

Мы предположили, что это химическое соединение должно проявить се(также в реакции изотопного обмена углерода между газообразной дв окисью углерода и сплавом карбоната натрия с карбонатом кали С целью выяснения зависимости скорости изотопного обмена от соста твердой смеси нами было проведено значительное число опытов, резул таты которых представлены в виде кинетических кривых на рис. 1 и 2.

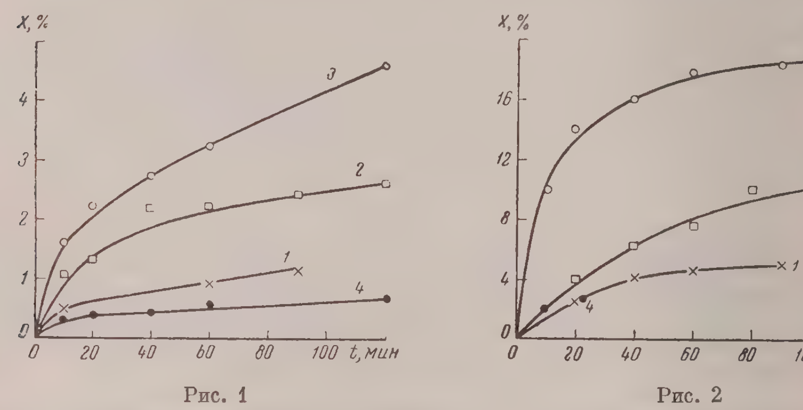


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Изотопный обмен углерода в системе K_2CO_3— Na_2CO_3 при 450°: *1*—100% Na_2CO *2*—80 мол. % Na_2CO_3 + 20 мол. % K_2CO_3; *3* — 50 мол. % Na_2CO_3 + 50 мол. % K_2CO *4*—20 мол. % Na_2CO_3+ 80 мол. % K_2CO_3

Рис. 2. Изотопный обмен углерода в системе K_2CO_3— Na_2CO_3 при 550° С; нумера ция кривых соответствует рис. 1

Из рис. 1 и 2 видно, что изотопный обмен углерода наиболее легк протекает со сплавом солей эквимолекулярного состава. Это особенн отчетливо видно из рис. 3, на котором изображено несколько кривых выражающих зависимость скорости об мена углерода от концентрации соды в би нарной смеси солей. Кривые *1* и *2* этог рисунка соответствуют результатам опыто при 450°, а кривые *3* и *4* — при 550° Кривые *1* и *3* выражают глубину прев ращения (X_τ %) за 10 мин., а кривые *2* и *4* — за 20 мин. от начала реакции. Дл полноты картины на том же рисунке при ведены кривая ликвидуса *5* и солидус *6*. На кривых *1*—*4* сплаву солей, отве чающему эквимолекулярному соотноше нию карбонатов, соответствует сигнуляр ная точка. Она особенно резко выражена на кривых, представляющих результат опытов при 550°С. Наличие сингулярной точки на кривых «степень превращения — состав» подтверждает образование хими ческого соединения $K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$, нали чие которого, как уже отмечалось выше было ранее установлено при помощи дру гих методов физико-химического анали за [2].

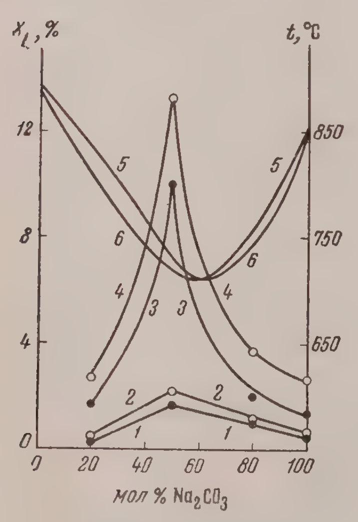


Рис. 3. Влияние состава бинарного сплава K_2CO_3+ Na_2CO_3 на скорость изотопного обмена углерода

Согласно данным С. З. Макарова и М. П. Шульгиной [2], химическое соединение $K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$ может существовать только ниже 500°С. При температуре же опытов, которым соответствуют кривые *3* и *4*, это соединение находится в метастабильном

эстоянии, и появление сингулярной точки на соответствующих кривых южет быть обусловлено сравнительно медленным его распадом.

Как мы установили уже ранее [1], скорость изотопного обмена углерода в системах, содержащих твердые карбонаты щелочных металлов, пределяется скоростью диффузионных процессов. Аналогичные результаты были получены для других карбонатов [3]. Следовательно, сплав олей, представляющий собою химическое соединение $K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$, меет такую кристаллическую структуру, при которой принимающие участие в реакции частицы диффундируют в твердой фазе значительно легче, чем в тех же сплавах, но другого состава.

С и с т е м а $Na_2CO_3 — Na_2SO_4$. Система $Na_2CO_3 — Na_2SO_3$ весьма юдробно изучена С. З. Макаровым и С. Н. Красниковым [4]. Она представляет собою непрерывный ряд твердых растворов, и в ней не обнаружено никаких химических соединений. В соответствии с положениями физико-химического анализа на кривых свойство — состав такой системы отсутствуют сингулярные точки. Согласно этому мы считали, что на кривых глубина превращения — состав также не должно появиться никаких сингулярных точек. Проведенные опыты, результаты которых сведены в таблицу, полностью подтвердили это предположение. Как видно из этой таблицы, скорость изотопного обмена углерода для чистого кар-

Зависимость изотопного обмена углерода от состава сплава солей $Na_2CO_3 — Na_2SO_4$

Температура, °C	Концентрация соды в сплаве, мол. %	Глубина превращения X, %					
		10 мин.	20 мин.	40 мин.	60 мин.	90 мин.	120 мин.
450	100	0,5	—	—	0,9	1,1	—
	50	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	—
	20	0,1	0,2	0,3	—	0,3	—
550	100	—	2,5	4,1	4,6	4,9	—
	80	0,4	0,8	0,9	1,2	1,4	1,6
	50	0,5	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
	20	—	0,7	1,1	1,7	1,8	2,0

боната натрия приблизительно в три раза больше, чем для смеси $Na_2CO_3 + Na_2SO_4$. Кроме того, установлено, что различие в скорости исследуемой реакции для сплавов, содержащих от 20 до 80 мол.% сульфата натрия, весьма мало и находится в пределах погрешности опытов.

Выводы

1. Установлено, что в системе $K_2CO_3 — Na_2CO_3$ в твердом состоянии на кривых глубина превращения — состав для реакции изотопного обмена углерода химическому соединению $K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$ соответствует сингулярная точка.

2. Показано, что в системе $Na_2CO_3 — Na_2SO_4$ скорость изотопного обмена углерода не зависит от состава твердого сплава, что указывает на отсутствие образования в нем химических соединений.

Горьковский
научно-исследовательский
институт химии

Поступила
27.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ш у ш у п о в и Б. Г. З а т е е в, Ж. физ. химии, 30, 321, 1956.
2. С. З. М а к а р о в, М. П. Ш у л ь г и н а, Изв. АН СССР, ОХН, 691, 1940.
3. R. A. H a u l, L. H. S t e i n, Trans. Faraday. Soc., 51, 1280, 1955.
4. С. З. М а к а р о в, С. Н. К р а с н и к о в. Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 27, 268, 1956

THE KINETIC METHOD OF PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS

VII. ISOTOPIC CARBON EXCHANGE BETWEEN GASEOUS CARBON DIOXIDE AND SODIUM CARBONATE— POTASSIUM CARBONATE OR SODIUM SULFATE MELTS

V. A. Shushunov* and *B. G. Zateev

Summary

The rate of isotopic carbon exchange between gaseous carbon dioxide and the melts of carbonates or sulfates of sodium or potassium has been studied under flow conditions. On the curves «composition-degree of reaction» for the isotopic carbon exchange reaction in the system K_2CO_3— Na_2CO_3 a singular point corresponds to the compound $K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$. In the system Na_2CO_3— Na_2SO_4 the rate of isotopic carbon exchange is independent of the composition of the solid melt, indicating the absence of formation of chemical compounds.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 7

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА В РАСТВОРАХ КИСЛОТ И СОЛЕЙ И ЕГО МЕХАНИЗМ

А. И. Бродский и Н. А. Высоцкая

Изотопный обмен кислорода между водой и растворенными в ней
ислотами или солями изучался в ряде работ, однако без учета зави-
имости его от строения. При одинаковых условиях в разных веществах
н идет с разнообразными скоростями — от полного отсутствия за много
ней до завершения в неизмеримо короткое время. Эти скорости не на-
одятся в простой зависимости от химической природы связи или от
труктурного типа молекулы. Также разнообразно отношение его к кис-
отно-основному катализу.

Литературные данные, несмотря на большое их количество, не давали
озможности найти закономерности этого обмена, так как в большинстве
лучаев он изучался качественно, на случайно выбранных объектах и
несравнимых условиях. Кроме того, данные ранних работ [1—7], к ко-
орым относится бóльшая часть изученных веществ, не всегда были до-
оверны, а некоторые из них оказались грубо ошибочными из-за несо-
ершенства применявшихся тогда методик изотопного анализа и недоста-
очного обогащения воды тяжелыми изотопами кислорода.

О механизме обмена кислорода в растворах высказывались разные
редположения. В анионах чаще всего его приписывают обратимому
идролизу с образованием недиссоциированной кислоты [1, 4, 5], ангид-
ида [1, 4, 7, 8, 9] или поликислот [2, 5]. Этот механизм, несо-
ненно, имеет основания, но без дополнительных допущений он не объяс-
нет ни особенностей зависимости обмена от строения, ни иногда наблю-
аемого щелочного катализа. Кроме того, гидролитический механизм
ребует обратного отношения между силой кислоты и скоростью обмена,
то далеко не всегда наблюдается. Для обмена в сульфатах [1, 7], фос-
атах [6] и в карбоновых соединениях [10] было предположено коорди-
ативное присоединение воды с последующим вытеснением или замеще-
ием гидроксильных групп. Этот механизм, не обоснованный опытными дан-
ыми, может объяснить лишь отдельные примеры обмена и не объясняет
ислотного катализа. Также не имеет достаточных опытных оснований
еханизм нуклеофильного замещения воды или гидроксила после при-
оединения протонов [11]. Для карбонильных соединений был предложен
еханизм обратимого присоединения воды по двойной связи C = O,
орошо объясняющий обмен в этих веществах [12, 13]. Как мы ниже
видим, этот механизм имеет, по-видимому, значительно большее рас-
ространение, чем раньше предполагали. Укажем, наконец, на предпо-
ожения, согласно которым способность к обмену, определяется лег-
остью разрыва связи с кислородом в результате сольватации [14]. Со-
ласно этим предположениям обмен идет тем легче, чем больше ионная
оля связи, т. е. чем больше разность электроотрицательностей кислорода
того атома, к которому он присоединен.

Для изучения закономерностей и механизма обмена кислорода в водных
астворах кислот и солей в нашей лаборатории были выполнены сообщае-
ые ниже в этой статье исследования с измерением кинетики в тех слу-
аях, когда она находилась в доступной области. Ранее Л. В. Сулима

и один из нас [15] изучили обмен в кислотах и солях фосфора и предло-жили для него рассматриваемый ниже механизм. Он был затем подтверж-ден изучением обмена в кислотах и солях галоидов [16] и для ряд других примеров *.

Экспериментальная часть

Приготовление и очистка веществ. Тяжелокислородна вода содержала значительный избыток дейтерия, который при флотационном изотоп-ном анализе должен быть тщательно удален. Для этого вода дважды подвергалась элек-тролизу, во время которого анодный кислород рекомбинировался с нормальным водоро-дом, как описано в одной из предыдущих работ [18]. При масс-спектрометрическом ана-лизе избыток дейтерия не мешает. Освобожденная от избыточного дейтерия вода имел повышенную плотность от 400 до 1300 ед γ ($1\gamma = 10^{-6}$ *г/см*^{3}), что отвечало содержани 0,6—1,3% O^{18}.

Сульфит калия получен пропусканием SO_2 в раствор KOH до насыщени и нейтрализацией равным количеством KOH. Соль высушивалась в токе водорода содержала 99,7% K_2SO_3.

Бисульфат натрия получен нагреванием раствора 71 *г* Na_2SO_4 с 49 H_2SO_4 уд. в. 1,84. Соль содержала свыше 99% $NaHSO_4$.

Дитионат натрия состава $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$ получен [19] пропускание SO_2 во взвесь MnO_2 в воде, превращением дитионата марганца в натриевую соль добав-лением Na_2CO_3 и выпариванием фильтрата.

Тритионат натрия получен [20] пропусканием SO_2 в охлажденный рас-твор $Na_2S_2O_3$. После повторной кристаллизации и высушивания в эксикаторе соль н давала качественных реакций на другие кислоты серы.

Тетратионат натрия получен взаимодействием растворов $J_2 + K$ и $Na_2S_2O_3$ с такой же дальнейшей обработкой, как для тритионата. Он также был сво-боден от примесей.

Селенит натрия получен действием NaOH на продажную селенистую кис-лоту. Йодометрический анализ дал свыше 99% Na_2SeO_3.

Селеновая кислота получена [21] действием брома на селенит серебра Раствор содержал 85,3% H_2SeO_4. Селенат натрия получен нейтрализацией кислоты посредством NaOH.

Теллуровая кислота получена [21] действием H_2O_2 на взвесь окис теллура в щелочном растворе и высушивалась в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 до посто-янного веса.

Теллурат натрия получен [21] сплавлением теллуровой кислоты с NaOH выщелачиванием сплава спиртом, выпариванием раствора и сушкой кристаллов в вакуум-эксикаторе над P_2O_5.

Перманганат бария получен [21] пропусканием CO_2 с водяным паром в взвесь $BaMnO_4$ в воде. Манганат бария был приготовлен взаимодействием растворо $KMnO_4$, $Ba(NO_3)_2$ и $Ba(OH)_2$.

Рениевая кислота получена [21] действием концентрированной HNO_3 на металлический рений; она содержала 91,8% $HReO_4$. Ее нейтрализацией посредство Na_2CO_3 получен перренат натрия, который очищался кристаллизацией.

Хлорная кислота получена действием кремнефтористоводородной кисло-ты на продажный $KClO_4$. Отгон содержал 70,1% $HClO_4$.

Хлорат натрия получен взаимодействием тартрата натрия с $KClO_3$ и по данным йодометрического титрования содержал 99,7% $NaClO_3$.

Бромат лития получен действием $LiSO_4$ на бромат бария. По данным йодо-метрического титрования препарат содержал 99% $LiBrO_3$.

Йодная кислота получена [19] действием хлора на $AgJO_5$, который был получен взаимодействием $AgNO_3$ со взвесью $Na_2H_3JO_6$. Йодометрическим титрованием найдено 98,8% $H_5JO_6(HJO_4 \cdot 2H_2O)$.

Периодат натрия получен [19] действием концентрированной HNO_3 на пара-периодат натрия, приготовленный пропусканием хлора в щелочной раствор $NaJO_3$. По данным йодометрического титрования он содержал 99,0% $NaJO_4$.

Йодат лития получен взаимодействием продажных Li_2CO_3 и ангидрида йодноватой кислоты. Он был свободен от примесей.

Остальные вещества были продажными препаратами, которые очищались кристал-лизацией, высушивались и испытывались на чистоту титрованием или соответствую-щими качественными реакциями.

Опыты обмена. Величина обмена находилась по содержанию O^{18} в воде до и после опыта. Концентрации растворов брались близкими к насыщению, но такими, чтобы растворы оставались гомогенными. Опыты при нагревании велись в глицерино-вом термостате с постоянством температуры в 0,2°, в запаянных ампулах из кварца или

* Данные настоящей работы были опубликованы в 1956 г. в виде краткого рефе-рата [17].

.енского стекла. В случаях легкоокисляемых веществ ампулы эвакуировались. После пыта ампула вскрывалась, и вода отгонялась в вакууме в ловушку, охлаждаемую жидим воздухом. Для устранения фракционирования изотопов вода отгонялась возможно олнее. При быстром обмене время приготовления раствора и отгонки от него порции оды для анализа было 5—10 мин.

Изотопный анализ. В большинстве опытов изотопный состав воды до после обмена определялся описанным ранее [22, 23] флотационным методом с точностью до 1% избыточной плотности, что отвечает 0,005—0,01% O^{18}. Анализ требовал 1,5— *мл* воды, которая тщательно очищалась кипячением в течение 6 час. с $CrO_3 + KMnO_4$, атем 3 час. с $Na_2O_2 + KMnO_4$ и рядом перегонок (последние — в кварцевой посуде). Количества добавляемых реактивов были настолько малы, что не могли заметно искажать изотопный состав воды.

В более поздних опытах (например, с нитратами) содержание O^{18} в воде определялось разработанным в нашей лаборатории масс-спектрометрическим методом [24], который несколько менее точен, но имеет ряд преимуществ: он требует лишь 0,01—0,02 *мл* воды, которая не должна быть освобождена от дейтерия и столь тщательно очищена, может быть выполнен в течение 30—40 мин. Способ основан на обмене кислорода между дозированными количествами водяного пара и CO_2 на раскаленной платиновой проволоке, после чего в масс-спектрометре МС-2 определялось отношение ионных токов масс 46 ($CO^{16}O^{18}$) и 44 (CO^{16}_2) в обмененной CO_2. Точность была 3% от содержания O^{18} в воде*. В некоторых сомнительных случаях легкоразлагающихся веществ, отсутствие обмена контролировалось по содержанию O^{18} в кислороде растворенного вещества.

Кинетика обмена. В тех случаях, когда обмен происходил с доступной для измерения скоростью, предварительными опытами устанавливались подходящие температура и промежутки времени для кинетических опытов. Для всех веществ соблюдалось обычное для изотопного обмена уравнение первого порядка [23]:

$$-\ln(1-z) = k_0(a+b)t = kt,$$

где a и b — концентрации в *моль/л* растворенного вещества и воды, а z — доля обмена от равновесного, которая находилась из баланса O^{18} при коэффициенте разделения, равном единице. Экспериментальные точки окончательных опытов и интерполированные по ним прямые, отвечающие приведенному уравнению, представлены на рис. 1, 2. Из наклона этих прямых вычислялись константы скорости k и полупериоды обмена $\tau_{1/2} = \ln 2/k$, приведенные в табл. 3, 4 и 5. В этих таблицах также приведены пределы концентраций растворов, для которых изучалась доля обмена. Из кинетического уравнения видно, что имевшиеся небольшие колебания концентраций практически не отражались на исходных величинах k. Мы воздержались от вычисления величин k_0 из-за отсутствия точных данных о температурных и концентрационных зависимостях исследованных растворов. В наших опытах отношение k/k_0 было в пределах 35—55.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 перечислены вещества, для которых не найден обмена. Указанные в ней температура и время относятся к опытам, в которых эти величины были наибольшими. Из-за нестойкости политионатов нельзя было производить с ними опытов в более жестких условиях. Растворы хлоратов при 160° частично разлагаются, что приводило к уменьшению содержания O^{18} в воде. Этим объясняется обмен, найденный в некоторых прежних работах. Отсутствие обмена в хлорате было подтверждено масс-спектрометрическим анализом кислорода соли после опыта. В табл. 2 приведены вещества, для которых при комнатной температуре обменное равновесие достигалось ранее, чем за время приготовления раствора и отгонки от него пробы воды для анализа (5—10 мин.). Обмен в этих веществах мы условно называем «неизмеримо быстрым». В табл. 3 даны

* При соблюдении всех предосторожностей точность может быть увеличена. Сейчас она достигает 0,5—1% благодаря применению двойной щели, позволяющей непосредственно измерять отношение высот пиков масс 46 и 44.

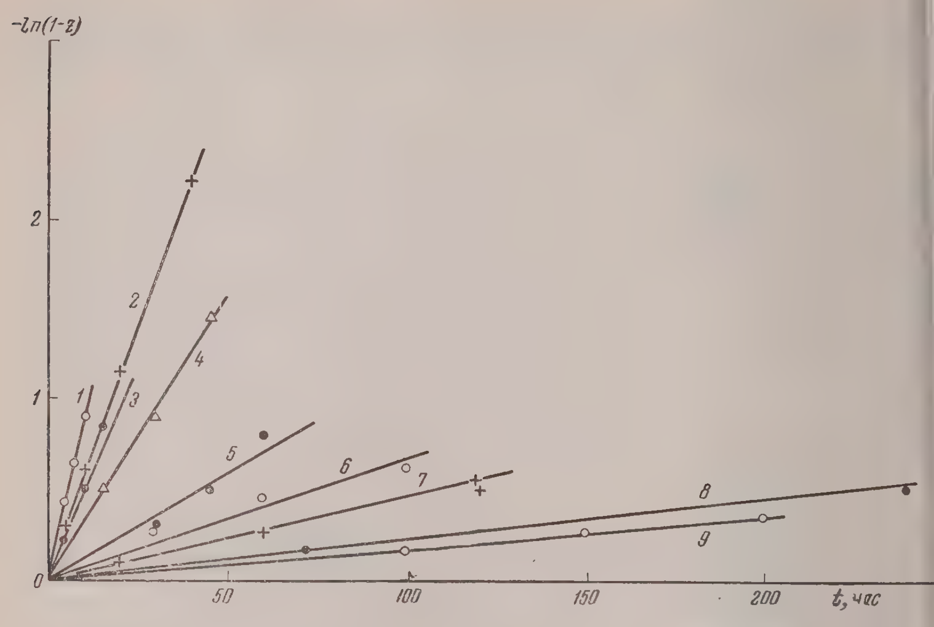


Рис. 1. Кинетика изотопного обмена кислорода при 100° с соединениями: *1*—$AgNO_3$, 0,1 *N* H^+; *2* — $NaHSO_4$; *3* — $Pb(NO_3)_2$, 0,1 *N* H^+; *4* — KNO_3, 0,1 *N* H^+; *5* — $AgNO_3$, 0,01 *N* H^+; *6* — $Pb(NO_3)_2$, 0,01 *N* H^+; *7* — $Na_2S_2O_3$, 0,5 *N* OH^-; *8* — $Na_2S_2O_3$ (при 20°); *9* — KNO_3, 0,01 *N* H^+

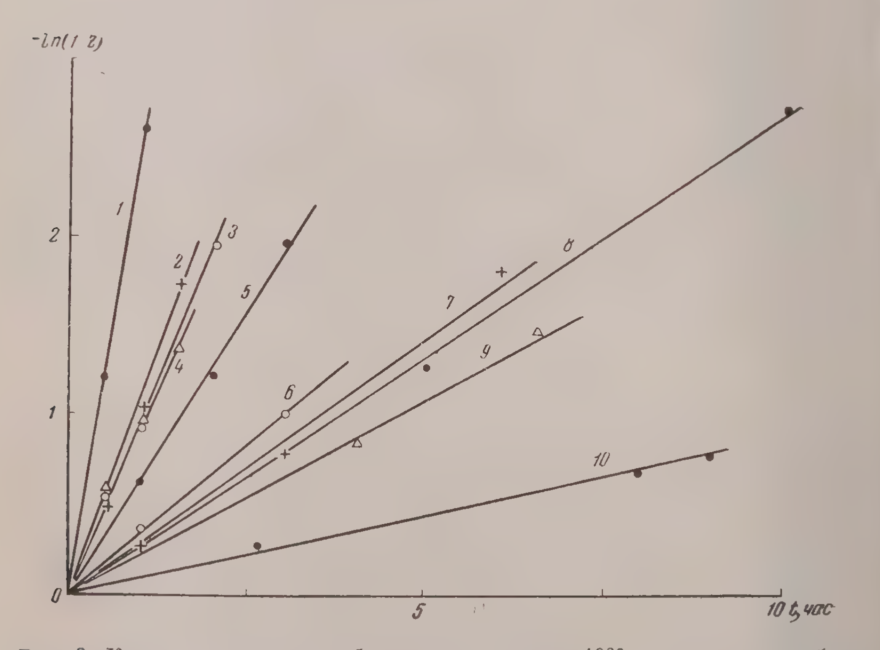


Рис. 2. Кинетика изотопного обмена кислорода при 100° с соединениями: *1* — $LiBrO_3$, (при 140°); *2* — $AgNO_3$, 1 *N* H^+; *3* — KNO_3, 1 *N* H^+; *4* — $Pb(NO_3)_2$, 1*N*H^+; *5* —$LiBrO_3$, (при 120°); *6* — Na_2SeO_4; *7* — K_2SO_3, 0,2 *N* OH^- *8* — $Na_2S_2O_3$, (при 70°); *9* —$NaReO_4$; *10* — $Ba(MnO_4)_2$

Таблица 1

Вещества, в которых нет обмена

Вещество	Температура, °С	Время, часы	Катализатор
Na_2SO_4	100	20	—
Na_2SO_4	100	20	0,2 *N* H_2SO_4
Na_2SO_4	100	20	0,5 *N* NaOH
Na_2SO_4	180	8	—
$Na_2S_2O_6$	100	20	—
NaS_2O_6	100	20	0,2 *N* NaOH
$Na_2S_3O_6$	Комн.	1	—
$Na_2S_3O_6$	»	1	0,03 *N* NaOH
$Na_2S_4O_6$	Комн.	1	—
$Na_2S_4O_6$	»	44	0,06 *N* HCl
$NaClO_3$*	160	9	1 *N* KOH
$NaClO_3$*	160	3	1 *N* HCl
$KClO_3$	100	10	1 *N* H_2SO_4
$NaClO_4$	160	5	—
$NaClO_4$	160	5	1 *N* KOH
$HClO_4$*	160	6	—

* Содержание O^{18} в кислороде вещества определялось масс-спектрометрическим путем.

Таблица 2

Вещества, в которых обмен заканчивается неизмеримо быстро при комнатной температуре

Вещество	Катализатор	Вещество	Катализатор
K_2SO_3		$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	—
H_5JO_6	—	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	2 *N* NaOH
$NaJO_4$*	—	Na_2WO_4	—
$NaJO_4$*	1*N* KOH	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	—
HJO_3	—	$HReO_4$	—
$LiJO_3$	—	H_2SeO_3	—
$LiJO_3$	1*N* KOH	$Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$	—
H_3BO_3	—	$Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$	1 *N* NaOH
	—	Na_6TeO_6	—

* Содержание O^{18} в кислороде вещества определялось масс-спектрометрическим путем.

константы скорости и полупериоды для тех веществ, в которых кинетика обмена могла быть измерена. Мы нашли, что в нитратах скорость обмена зависит от катиона и от кислотности раствора. В табл. 4 приведены данные для трех солей при трех концентрациях $HClO_4$. В табл. 5 повторены данные из ранее опубликованной работы с Л. В. Сулима [15] для кислот и солей фосфора.

Наши измерения обнаружили ошибочность некоторых прошлых данных для нитратов [2, 3], фосфатов [1, 5, 6], сульфитов [3, 4], сульфатов [3], селенатов [3], хлоратов [1, 3, 5], перхлоратов [5], броматов [3] и йодатов [3]. С другой стороны, данные других авторов (большей частью — качественные) для карбоновых кислот [10, 25], карбонатов [8], HNO_3 [26], H_2SO_4 [5, 9], хроматов и бихроматов [2, 5], силикатов [5] и арсенатов [1] не вызывают сомнений и использованы в рассматриваемых ниже сопоставлениях.

Таблица 3

Кинетика обмена

Вещество	г вещества на 1 г воды	Катализатор	t°, C	k, час$^{-1}$	$\tau_{1/2}$, часы
K_2SO_3	0,60	0,2 N KOH	20	0,0033 *	210
K_2SO_3	0,60	0,2 N KOH	100	0,28	2,5
$Na_2S_2O_3$	0,51—0,64	—	20	0,0022	310
$Na_2S_2O_3$	1,17—1,25	—	70	0,29	2,4
$Na_2S_2O_3$	1,20—1,34	0,5 N KOH	100	0,0045	150
$NaHSO_4$	0,98	—	100	0,058	12
$NaHSO_4$	0,98	1 N HCl	100	0,14 *	5,0
Na_2SeO_4	0,67	—	100	0,35	2,0
$Ba(MnO_4)_2$	0,60	—	20	0,0014 *	500
$Ba(MnO_4)_2$	0,69	—	100	0,10	6,9
$NaReO_4$	0,50	—	30	0,21	3,3
$NaReO_4$	0,51	—	50,5	1,3	0,53
$LiBrO_3$	1,25	—	25	0,0025 *	280
$LiBrO_3$	1,16—1,34	—	120	0,61	1,1
$LiBrO_3$	1,27	0,5 N LiOH	120	0,62	1,1
$LiBrO_3$	0,99—1,24	—	140	2,3	0,30
$LiBrO_3$	1,12	0,5 N LiOH	140	2,5 *	0,28

* По одной точке.

Таблица 4

Обмен в нитратах при 100° C

Соль	c_{HClO_4}, моль/л	k, часы$^{-1}$	$\tau_{1/2}$, часы
$AgNO_3$	0,023	0,012	58
$AgNO_3$	0,135	0,085	8,2
$AgNO_3$	0,970	1,06	0,65
$Pb(NO_3)_2$	0,023	0,0077	90
$Pb(NO_3)_2$	0,135	0,054	13
$Pb(NO_3)_2$	0,970	1,03	0,67
KNO_3	0,023	0,0017	410
KNO_3	0,135	0,032	22
KNO_3	0,970	0,96	0,72

Таблица 5

Обмен в кислотах и солях фосфора *

Вещество	t°,C	k, часы$^{-1}$	$\tau_{1/2}$, часы
H_3PO_2	40	4	0,2
H_3PO_3	63	0,11	6,5
H_3PO_4	100	0,010	70
NaH_2PO_2 **	100	0,069	10
$NaHPO_3$	100	Нет обмена за	10 час.
Na_3PO_4, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4, K_2HPO_4, KH_2PO_4	100	» »	150 »

* В [15] даны величины k_0.
** В 0,3 N уксусной кислоте $\tau_{1/2} = 19$ час.

Из опытных данных видно, что в одинаковых связях, например S = O ульфитах и сульфатах, Se = O в селенитах и селенатах, P = O в кисах фосфора, способность к обмену изменяется в широких пределах. оль же сильно зависит она в сходных по строению молекулах или ионах природы атома, с которым связан обменивающийся атом кислорода. и же особенности характеризуют обмен других элементов, например дорода [23, 27], серы [28], азота и галоидов [23, 29]. Хорошо известя химикам зависимость реакционной способности атомов и групп от ей совокупности признаков, характеризующих химическое строение лекул в целом, часто недооценивалась при сопоставлении данных по отопному обмену.

Рассмотренный опытный материал по кислородному обмену в растворах обнаруживает следующие общие закономерности *:

1. Скорость обмена резко падает в ряде
кислота > кислая соль > средняя соль.

Следующие примеры подтверждают этот ряд:

$H_2CO_3 > HCO_3^- > CO_3^{2-}$	$H_2SO_3 > HSO_3^- > SO_3^{2-}$	$HReO_4 > ReO_4^-$
$COOH > R\ COO^-$	$H_2SO_4 > HSO_4^- > SO_4^{2-}$	$H_3PO_2 > HPO_2^{2-}$
$NO_3 > NO_3^-$	$H_2SeO_4 > SeO_4^{2-}$	$H_3PO_3 > HPO_3^{2-}$
		$H_3PO_4 > H_2PO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}$.

С этой закономерностью связано наблюдаемое в большинстве случаев скорение обмена в солях в присутствии кислот и замедление его в приутствии щелочей, так как pH определяет соотношение равновесных конентраций средней соли, кислой соли и недиссоциированной кислоты. щелочных средах, где равновесие сильно смещено в сторону средней оли, обмен часто очень сильно замедлен, например в 0,1 *N* NaOH, сотни раз для сульфитов и тиосульфатов, по сравнению с нейтральными астворами. Из данных табл. 4 для растворов нитратов видно, что между онстантой скорости и концентрацией (или активностью) $HClO_4$ нет ропорциональности, характерной для обычного кислотного катализа, то подтверждает влияние H^+ как фактора, смещающего диссоциативное авновесие. Ускорение обмена щелочами наблюдается, по-видимому, ишь в тех случаях, где их присутствие способствует также ведущим обмену обратимым реакциям образования поликислот, как, например бихроматах [2, 5]:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2CrO_4^{2-} + 2H^+.$$

В этих случаях присутствие кислот, смещающих это равновесие в братную сторону, замедляет обмен.

2. При сравнении кислот и солей с одинаковым центральным атомом, скорость обмена сильно уменьшается с увеличением числа атомов кислорода (или серы), которые к нему присоединены. Например:

$H_3PO_2 > H_3PO_3 > H_3PO_4$	$H_2SeO_3 > H_2SeO_4$
$H_2PO_2^- > HPO_3^{2-} > H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}$	$SeO_3^{2-} > SeO_4^{2-}$
$H_2SO_3 > H_2SO_4$	

* Эти закономерности были формулированы уже в первой статье [15]. Зависимость обмена от числа атомов кислорода, присоединенных к центральному атому и от его порядкового номера позже также сформулировал, независимо от нас, но иначе объяснил, Эдуарде [30]. Еще раньше на первую из этих закономерностей указали Голл и Александер [3].

3. В пределах подгруппы таблицы Менделеева скорость обмена расте с увеличением порядкового номера центрального атома:

$CO_3^{2-} < SiO_3^{2-}$	$SO_4^{2-} < SeO_4^{2-} < TeO_4^{2-}$	$ClO_3^- < BrO_3^- < JO_3^-$
$NO_3^- < H_2PO_4^- < H_2AsO_4^-$	$H_2SO_4 < H_2SeO_4$	$ClO_4^- < JO_4^-$
$SO_3^{2-} < SeO_3^{2-}$	$CrO_4^{2-} < MoO_4^{2-}$, WO_4^{2-}	$HClO_4 < HJO_4$
	$MnO_4^- < ReO_4^-$	

В ныне известных данных по кислородному обмену в растворах н встречается ни одного исключения из этих закономерностей. Можн предполагать, что число подтверждающих их примеров значительн увеличилось бы, если бы мы располагали возможностями измерять сравнивать скорости тех реакций, которые сейчас приходится относит к общей группе «неизмеримо быстрых», так как новые методы изучени кинетики очень быстрых реакций [31] еще не были применены к изо топному обмену.

Все рассмотренные закономерности и особенности кислородного обме на в растворах хорошо согласуются с механизмом промежуточного при соединения воды по двойной связи X = O (или ($\overset{+}{X} - \overset{-}{O}$), которым д сих пор объясняли обмен в карбонильных соединениях:

$$X = O + H_2O^* \rightarrow X\begin{matrix} \diagup OH^* \\ \diagdown OH \end{matrix} \rightarrow X = O^* + H_2O.$$

Согласно этому механизму возможность и скорость обмена определяютс электрофильностью атома X и его способностью увеличивать координа ционное число с присоединением гидроксила воды. Электрофильност атома X, являющаяся необходимым условием для образования орто соединения, сильно уменьшается свободными отрицательными зарядам анионов, что объясняет уменьшение скорости обмена при переходе о недиссоциированной кислоты к кислой соли и от нее — к средней соли Электрофильность атома также уменьшается с увеличением числа при соединенных к нему атомов кислорода (и в меньшей степени — мене отрицательных атомов серы), что ведет к указанным выше рядам, отве чающим второй закономерности (например, $SO_3^{2-} > S_2O_3^{2-} > SO_4^{2-}$). С не также связано сильное уменьшение скорости кислородного обмена пр переходе от карбонильных соединений (альдегидов и кетонов) к карбо новым кислотам. Третья закономерность — увеличение способности к об мену с ростом порядкового номера в подгруппе, сьязана с идущим в том же направлении увеличением поляризуемости и способности к коорди натному присоединению.

Значение последнего фактора видно из следующих примеров, которы были нами с этой целью изучены и дали ожидаемые результаты. В $HClO$ и перхлоратах обмен отсутствует при 160°, тогда как HJO_4 и перио датах он заканчивается неизмеримо быстро при 20°. В последних йод легко присоединяет воду по связям J = O, и они присутствуют в рас творе преимущественно в виде H_5JO_6, $H_3JO_6^{2-}$ и т. д. [32]. В них обме идет по схеме:

$$HO - J\begin{matrix} // O \\ = O \\ \diagdown\diagdown O \end{matrix} + 2H_2O^* \rightleftharpoons HO - J\begin{matrix} // O \quad \diagup O^*H \\ - OH \\ \diagdown OH \quad \diagdown O^*H \end{matrix}.$$

Хлор в перхлоратах такой способностью к координативному присоеди нению не обладает и в них нет обмена. Так же объясняется отсутстви

обмена в сульфате при 180° и неизмеримо быстрый обмен в теллурате при 20°. Последний присутствует в растворе в виде H_6TeO_6, $H_4TeO_6^{2-}$ и т. д. [32]. По-видимому, изменением способности к координации из-за стерических препятствий, связанных с радиусом атома галоида [32], надо объяснить ряд $ClO_3^- < BrO_3^- < JO_3^-$. Отсутствие обмена в предельных спиртах и одноатомных фенолах тоже связано с координативной насыщенностью углерода в них.

Как выше указывалось, для кислородного обмена в растворах часто предлагали гидролитический механизм, который хорошо объясняет большей частью наблюдаемое ускорение в присутствии кислот и увеличение способности к обмену с уменьшением силы кислоты, от которой происходит обменивающийся анион. Этот механизм не следует противопоставлять предлагаемому нами, так как его можно рассматривать как альтернативный путь распада орто-комплекса. Гидролиз в кислой и нейтральной среде также идет с промежуточным присоединением воды и образованием орто-формы, как было доказано для карбоновых эфиров и других органических соединений [33]. Один лишь перенос протонов без такого присоединения воды не мог бы вести к кислородному обмену также и в других соединениях. В сильнощелочных растворах гидролиз идет преимущественно с присоединением OH^-, но в них обмен большей частью замедлен, кроме редких случаев, подобных уже упомянутому примеру с бихроматом.

Таким образом, для обмена в оксианионах можно следующим образом обобщить предлагаемый механизм с включением в него гидролитического механизма:

$$
{}^-X = O + H_2O^* \rightleftharpoons {}^-X \begin{cases} O^*H \rightleftharpoons {}^-X = O^* + H_2O; & \text{(a)} \\ OH \rightleftharpoons XO^*H + OH^-, & \text{(в)} \end{cases}
$$

где (a) — непосредственный обмен через орто-форму и (в) — обмен через гидролиз. Соотношение обоих путей обмена определяется сродством протона к атому кислорода в орто-комплексе, т. е. в конечном счете — свойствами атома X в данной молекуле, от которых также зависит сила кислоты. Этот механизм является если не единственным, то наиболее распространенным для кислородного обмена кислот и солей с водой и объясняет все его закономерности *.

В ряде карбонильных соединений [12, 13], периодатах и теллуратах, с достаточными основаниями следует рассматривать орто-форму как настоящую молекулу с ограниченной стабильностью. Для других случаев это менее ясно, но вряд ли можно считать ее лишь переходным состоянием в процессе присоединения и отнятия воды, так как перенос двух протонов на один атом кислорода в одном элементарном акте мало правдоподобен.

В заключение остановимся на изученном в нитратах влиянии катиона на скорость обмена (табл. 4). Его нельзя приписать разной природе связей, так как все три соли в растворах полностью, или почти полностью, диссоциированы. Влияние катионов объясняется их поляризующим действием на соседние анионы в ионных атмосферах, окружающих послед-

---

* Примеры, приведенные С. З. Рогинским [29] для доказательства того, что предлагаемый механизм имеет ограниченную распространенность, неправильны, так как мы не противопоставляем этот механизм гидролитическому, а также не распространяем его на кажущийся обмен между двумя веществами (например, между ClO_2 и ClO_2^-) путем одного лишь переноса электронов без перемещений атомов кислорода. Также неправильно, что этот механизм был нами предложен для объяснения обмена в карбонатах. Уже в первой работе [15] он основывался на другом и более широком экспериментальном материале.

ние. Согласно известным представлениям Фаянса, подтверждаемым рефрактометрическими данными, следует ожидать последовательности $K^+ > > Pb^{2+} > Ag^+$ для укрепляющего действия катионов на электронную оболочку аниона. В обратной последовательности должна изменяться скорость обмена, так как чем сильнее укреплена оболочка центрального атома, тем меньше его склонность к нуклеофильному присоединению. Эта последовательность отвечает опыту. При больших концентрациях H^+, где обмен происходит, главным образом, в недиссоциированной кислоте (вероятно, в ее ковалентной форме), влияние катиона уже мало заметно.

Выводы

1. Изучен обмен кислорода между водой и рядом растворенных в ней кислот и солей, преимущественно элементов V, VI и VII групп. В тех случаях, где обмен идет с измеримой скоростью, изучена его кинетика.

2. Скорость обмена уменьшается при переходе от кислоты к кислой соли и от последней к средней соли при увеличении числа атомов кислорода, связанных с центральным атомом, и при уменьшении порядкового номера последнего в подгруппе таблицы Менделеева.

3. Для объяснения этих закономерностей предложен механизм обмена с промежуточным присоединением воды и образованием орто-комплекса. Этот механизм включает гидролитический механизм обмена как частный случай.

Академия наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского

Поступила
1.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Titani and K. Goto, Bull. Chem. Soc. Japan, **13**, 667, 1938; **14**, 77, 1939.
2. А. И. Бродский и Е. И. Донцова, Докл. АН УССР, № 5, 39, 1939; № 6, 3, 1940.
3. N. F. Hall and O. R. Alexander, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 3455, 1940.
4. G. A. Mills, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 2833, 1940.
5. E. R. S. Winter, M. Carlton and H. V. A. Briscoe, J. Chem. Soc., 131, 1940; E. R. S. Winter and H. V. A. Briscoe, J. Chem. Soc., 631, 1942.
6. E. Blumenthal and J. B. M. Herbert, Trans. Faraday Soc., **33**, 849, 1937.
7. S. C. Datta, J. N. E. Day and C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1968, 1937.
8. G. A. Mills and H. C. Urey, J. Amer. Chem. Soc., **61**, 534, 1939.
9. J. M. Hyde, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 873, 1941.
10. M. Cohn and H. C. Urey, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 679, 1938.
11. J. O. Edwards, Chem. Rev., **50**, 445, 1952.
12. J. B. M. Herbert and I. Lauder, Trans. Faraday Soc., **34**, 432, 1932.
13. M. L. Bender, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1626, 1951.
14. M. Haissinsky et P. Daudel, Bull. Soc. chim. France, 552, 1947.
15. А. И. Бродский и Л. В. Сулима, Докл. АН СССР, **92**, 589, 1953.
16. А. И. Бродский и Н. А. Высоцкая, Докл. АН СССР, **101**, 869, 1955.
17. А. И. Бродский и Н. А. Высоцкая, Тезисы доклада на Всесоюзн. совещании по применению изотопов в катализе. Изд-во АН СССР, 1956, стр. 39.
18. А. И. Бродский, А. С. Фоменко и Т. М. Абрамова, Ж. физ. химии, **30**, 676, 1956.
19. Неорганические синтезы, Сб. II и III, ИИЛ, 1951/52; Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы, 1955.
20. A. Kurtenacker und K. Matejka, Z. anorgan. allgem. Chem., **175**, 367, 1930.
21. Handbuch der Präparativen anorganischen Chemie, ausgeg. von G. Braun.
22. А. И. Бродский, О. К. Скарре, Е. И. Донцова и М. М. Слуцкая, Ж. физ. химии, **10**, 731, 1937.
23. А. И. Бродский, Химия изотопов, 2 изд., Изд-во АН СССР, 1957.
24. А. И. Бродский, С. Г. Демиденко, Л. Л. Стрижак и В. Р. Лечехлеб, Ж. аналит. химии, **10**, 256, 1955.
25. R. Bentley, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 2765, 1949; J. Roberts, J. Chem. Phys., **6**, 294, 1938; J. B. M. Herbert and F. Lauder, Trans. Faraday Soc., **34**, 1219, 1938.

6. R. Klein and R. A. Friedel, J. Amer. Chem. Soc., 72, 3810, 1950.
7. А. И. Бродский. Сб. Вопросы химич. кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 18.
8. Г. П. Миклухин, Сб. Сессии АН СССР по мирному использованию атомной энергии, заседания ОХН, 251, Изд-во АН СССР, 1956; Е. Н. Гурьянова, В. Н. Васильева и Л. С. Кузина, там же, стр. 270.
9. С. З. Рогинский, Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, Изд-во АН СССР, 1956, стр. 266—268.
10. J. O. Edwards, J. Chem. Educ., 31, 270, 1954.
11. Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions (Technique of Organic Chemistry, Vol. VIII, Chap. X, ed. by A. Weissberger), Intersci. Publ., № 4.— Lond., 1951; Faraday Discussion No. 17, 1954; M. Eigen und J. Schoen, Z. phys. Chem., 3, 127, 1955.
12. N. V. Sidgwick, The Chemical Elements and their Compounds, Oxford, 1950, 983, 1225, 1230, 1236.
13. C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, гл. 14, Cornell Univ. Press, 1953; А. И. Бродский, Ж. общ. химии, 24, 413, 1954.

ISOTOPIC EXCHANGE OF OXYGEN IN ACID AND SALT SOLUTIONS AND ITS MECHANISM

A. E. Brodsky **and** ***N. A. Vysotskaya (Kiev)***

Summary

A study has been made of the oxygen exchange between water and a number of dissolved acids and salts, predominately elements of the V, VI and VII groups. In the case when the exchange took place at measurable rates the kinetics of the process were investigated.

The rate of exchange decreases on passing from the acids to the acid salts and from the latter to the neutral compounds, also on increasing the number of oxygen atoms bound to the central atom and with decrease of the subgroup number of the metal in the Mendeleev system.

A mechanism has been proposed to explain the relationships, according to which exchange takes place with the addition of water and the formation of an orthocomplex. The mechanism also includes the hydrolytic mechanism of exchange as a particular case.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 7

К ВОПРОСУ ОБ ИЗУЧЕНИИ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ

В. Е. Эскин и М. Г. Окунева

Известно, что для определения молекулярных весов полимеров порядка полумиллиона и выше, а также размеров макромолекул таких полимеров в растворе методом светорассеяния, кроме интенсивности следует измерять еще и асимметрию светорассеяния. Это основано на том, что рассеяние растворов перестает быть релеевским, когда размеры макромолекул сравнимы с длиной световой волны.

Индикатрисса рассеяния при вертикально поляризованном проходящем свете не является окружностью: рассеяние вперед тем больше, чем больше размеры макромолекул. Распределение рассеянного света по углам подчиняется соотношению:

$$\frac{Hc}{I_\theta} = \frac{1}{MP(\theta, \bar{h}^2/\lambda^2)} + 2A_2c,$$

где H — постоянная, определяемая показателями преломления полимера и растворителя и длиной световой волны; c — концентрация раствора; I_θ — относительная интенсивность рассеяния раствора в данном направлении за вычетом рассеяния растворителя: θ — угол (с первичным световым пучком), под которым наблюдается рассеяние раствора; M — молекулярный вес полимера; A_2 — второй вириальный коэффициент $P(\theta, \bar{h}^2/\lambda^2)$ — функция углового распределения Дебая [1], определяемая только относительными размерами $\bar{h}^2/\lambda^2$ рассеивающих свет макромолекул.

Для гауссовых клубков

$$P(\theta, \bar{h}^2/\lambda^2) = \frac{2}{x^2}[e^{-x} - (1-x)], \quad x = \left[\frac{8\pi^2}{3}\,\frac{\bar{h}^2}{\lambda^2}\sin^2\frac{\theta}{2}\right],$$

где $\bar{h}^2$ — средний квадрат расстояний между концами макромолекулярных клубков в растворе; λ — длина световой волны в растворе. Асимметрия рассеяния z обычно измеряется отношением интенсивностей рассеяния под двумя углами, симметричными относительно 90°, чаще всего 45 и 135°. По характеристическому значению $[z] = |I_{45°}/I_{135°}|_{c\to 0}$ определяют размеры макромолекул $\bar{h}^2$, а также значение функций Дебая для угла 90° — $P(90°, \bar{h}^2/\lambda^2)$, представляющее собой поправку для нахождения истинного молекулярного веса [2, 3].

Развитие теории светорассеяния в последние годы [4, 5] привело к пониманию того обстоятельства, что такие факторы, как полидисперсность, разветвленность, взаимодействие макромолекул с растворителем, приводят к отклонению углового распределения от функции Дебая и могут, следовательно, исказить результаты, получаемые измерением асимметрии под двумя углами. Для получения методом светорассеяния правильных результатов необходимо изучение углового распределения светорассеяния в широком интервале углов с последующей экстраполяцией результатов не только в нулевой концентрации (как обычно), но и к нулевому

глу рассеяния (метод двойной экстраполяции или метод Цимма [6]). [ри этом искажающее влияние указанных выше факторов исключается.

Мы пытались выяснить, в какой мере подтверждаются на опыте теоетические выводы [4] о возможности использовать метод Цимма для поучения количественных данных о полидисперсности полимерных образов. Имеющиеся в ранее опубликованных работах [7, 8] данные по этому опросу весьма ограничены.

Нами изучалось угловое распределение светорассеяния растворов ряда фракциоированных и нефракционированных образцов полистирола и их смесей. Полистирол ыл выбран как линейный полимер, в котором можно не опасаться заметной разветленности макромолекул, деформирующей кривую углового распределения в направлении, обратном сравнительно с полидисперсностью [4]. Полистирол получался блочой полимеризацией при комнатной температуре без (или с незначительным количеством) инициатора. Фракционирование производилось дробным осаждением метиловым спиртом из бензольных растворов с концентрацией 0,5%. Фракции составляли 8—10% по весу от исходного материала.

В качестве растворителя был взят бутанон, так как можно полагать [5], что в нем, поскольку второй вириальный коэффициент A_2 мал, деформация кривой углового распределения светорассеяния, происходящая от взаимодействия полимера с растворителем («объемные эффекты»), невелика. Кроме того, значительная разность показателей преломления полистирола и бутанона обеспечивает большую интенсивность светорассеяния растворов, а тем самым дает возможность работать при меньших концентрациях (до 0,005% для молекулярных весов 1,5—$2 \cdot 10^6$).

Угловое распределение рассеянного света измеряли в интервале углов от 30 до 150° на установке с фотоэлектрическим нефелометром, описанной одним из авторов [9].

На рис. 1 представлены теоретические кривые углового распределения светорассеяния растворов полимера для монодисперсной и полидисперсной систем. В случае монодисперсной системы (верхняя кривая)

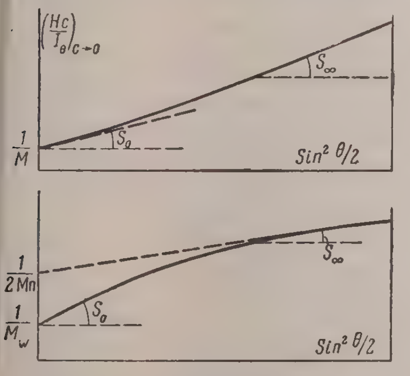


Рис. 1. Теоретическая форма кривой углового распределения светорассеяния для монодисперсной (верхняя кривая) и полидисперсной (нижняя кривая) систем

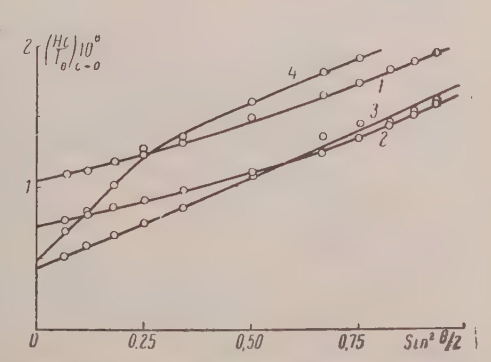


Рис. 2. Угловое распределение светорассеяния фракций: *1* — $M = 0{,}96 \cdot 10^6$; *2* — $M = 1{,}4 \cdot 10^6$ и *3* — $M = 2{,}3 \cdot 10^6$ в бутаноне и *4* — нефракционированного полистирола ($M_w = 3 \cdot 10^6$) в бензоле

теория дает [6] для отношения начального наклона кривой к наклону асимптоты кривой на больших углах значение $^2/_3$. Начальная ордината кривой равна $1/M$. Начальный наклон кривой пропорционален среднему квадрату расстояний элементов массы макромолекулы от ее центра инерции $\overline{r^2}$ (среднему радиусу инерции). В случае полидисперсной системы (нижняя кривая) теория [4] дает для отношения наклонов кривой на малых и больших углах значение $^2/_3 M_z/M_w$, где M_w и M_z — соответственно средневесовой и z-средний молекулярные веса полимера. Начальная ордината кривой в этом случае есть величина $1/M_w$, а ордината,

отсекаемая продолжением асимптоты кривой — $^1/_2 M_n$, где M_n — среднечисленный молекулярный вес полимера.

Таким образом, получив полную кривую углового распределения светорассеяния, можно вычислить M_n, M_w и M_z для изучаемого образца. При этом должны быть исключены другие факторы, могущие по современным представлениям деформировать кривую углового распределения, в первую очередь, — разветвленность и «объемные эффекты».

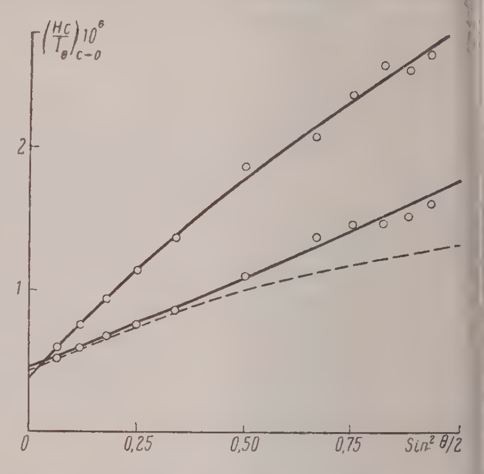


Рис. 3. Угловое распределение светорассеяния фракции *3* в толуоле (верхняя кривая и пунктир) и в бутаноне (нижняя кривая)

На рис. 2 представлено угловое распределение светорассеяния трех фракционированных образцов с молекулярными весами *1* — $0{,}96 \cdot 10^6$, *2* — $1{,}4 \cdot 10^6$ и *3* — $2{,}3 \cdot 10^6$ и *4* — нефракционированного образца со средневесовым молекулярным весом около $2 \cdot 10^6$ (последний в бензоле). На этом и следующих рисунках кружками обозначены точки, представляющие результат экстраполяции измерений к нулевой концентрации (при данном угле рассеяния θ), произведенной по измерениям на пяти концентрациях.

Значительное различие в форме кривой углового распределения фракционированных и нефракционированных образцов на рис. 2 совершенно очевидно. Отношение начального наклона кривой к наклону на больших углах для фракций *1* и *2* близко к теоретическому значению $^2/_3$. Для фракции *3* отношение наклонов больше $^2/_3$, что указывает на недостаточную монодисперсность этой фракции.

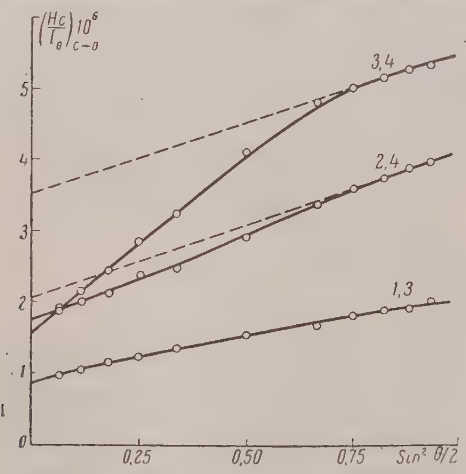


Рис. 4. Угловое распределение светорассеяния смесей фракций *3* и *4*, *2* и *4*, *1* и *3* в бутаноне

На рис. 3 представлено угловое распределение светорассеяния фракции *3* в двух растворителях — бутаноне и толуоле. Больший начальный наклон кривой для толуола соответствует значительному увеличению размеров макромолекул в этом растворителе. Чтобы судить об изменении формы углового распределения при изменении растворителя, кривые следует привести к одинаковому начальному наклону. При этом оказывается, что кривая углового распределения светорассеяния данного полимера в толуоле идет при больших углах ниже, чем кривая для бутанона (пунктирная кривая). Это согласуется с теоретическими расчетами, принимающими во внимание влияние объемных эффектов (при переходе от плохого к хорошему растворителю) на светорассеяние растворов полимеров [5].

На рис. 4 представлены кривые углового распределения для трех смесей фракций *3* и *4*, *2* и *4*, *1* и *3* в весовых отношениях, приведен-

Фракции	Весовое отношение	$M_w \cdot 10^{-6}$		$M_z \cdot 10^{-6}$		$M_n \cdot 10^{-6}$	
		измер.	расчет	измер.	расчет	измер.	расчет
1	—	0,96	—	—	—	—	—
2	—	1,4	—	—	—	—	—
3	—	2,3	—	3,0	—	—	—
4	—	0,07	—	—	—	—	—
1 и 3	2,5:1	1,2	1,34	2,1	1,96	0,54	1,05
2 и 4	1:2	0,59	0,51	1,1	1,26	0,24	0,11
3 и 4	1:3,4	0,62	0,57	2,5	2,73	0,14	0,09

ых в таблице. Кривые для всех трех смесей обнаруживают более или енее резко выраженную полидисперсность. Результаты вычисления по аклону кривых средних значений молекулярных весов смесей M_n, M_w M_z, а также расчетные (по составу смесей) значения этих величин риведены в таблице. Из рассмотрения этих данных видно, что опреоленные по светорассеянию средневесовой M_n и z-средний M_z молекуярные веса смесей находятся в удовлетворительном согласии с расчетыми величинами. В то же время среднечисленные молекулярные веса M_n месей, определенные по светорассеянию, существенно отличаются от асчетных. В литературе уже имелись указания [8] на возможность боее или менее значительного расхождения величины M_n, определяемой о светорассеянию для полидисперсной системы. По-видимому, теория нуждается в этом пункте в дальнейшем уточнении.

В то же время, как видно из приведенных нами данных, изучение формы кривой углового распределения светорассеяния растворов полимера (в плохом растворителе) дает удовлетворительные результаты при определении z-среднего и средневесового молекулярных весов полидисперсных систем.

Выводы

Исследовалось угловое распределение светорассеяния растворов фракционированных образцов полистирола и их смесей в бутаноне. Средневесовой M_w и z-средней M_z молекулярные веса смесей, определенные по светорассеянию, находятся в удовлетворительном согласии с их величинами, вычисленными по весовому составу смесей.

Академия наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений
Ленинград

Поступила
4.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye, J. Phys. and Colloid. Chem., 51, 18, 1947.
2. Э. В. Фрисман и К. Г. Киселева, Докл. АН СССР, 74, 221, 1950.
3. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов и О. В. Каллистов, Ж. экспер. и теор. физики, 26, 351, 1954.
4. H. Benoit, J. Polymer. Sci., 11, 507, 1953.
5. О. Б. Птицын, Ж. физ. химии, 31, 1091, 1957.
6. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1099, 1948.
7. H. Benoit, A. M. Holtzer, P. Doty, J. Phys. Chem., 58, 635, 1954.
8. F. W. Billmeyer, Jr. and C. B. de Than, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4763, 1955.
9. В. Е. Эскин, Ж. техн. физики, 28, № 7, 1958.

ON THE LIGHT SCATTERING METHOD OF INVESTIGATING THE POLYDISPERSITY OF POLYMERS

B. E. Eskin and *M. G. Okuneva* (*Leningrad*)

Summary

A study has been made of the angular distribution of the light scattering of solutions of fractionated polystyrene specimens and their mixtures in butanone. The weight-average (M_w) and average molecular weights M_z of the mixtures as determined by the scattering of light agree satisfactorily with the values computed from the weight composition of the mixtures.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 № 7

ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМАХ С ВПОЛНЕ ПОДВИЖНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Д. С. Коржинский

При термодинамическом моделировании геохимических процессов большое значение получили «системы с вполне подвижными компонентами», т. е. с компонентами, для которых независимыми параметрами являются не массы, а химические потенциалы (или, в других случаях, концентрации или парциальные давления в одной из фаз) [1—3]. В таких системах химические потенциалы вполне подвижных компонентов играют совершенно такую же роль, как температура и давление в изотермо-изобарических системах. В связи с реальным значением таких систем нельзя не обратить внимание на тот факт, что в основных уравнениях термодинамики интенсивные параметры T, p, $\mu_a,\ldots,\ \mu_k$ занимают симметричное положение и могут рассматриваться как обобщенные силы $t_1\ldots,, t_{k+2}$, если давление рассматривать как отрицательную силу $p = - t$. В уравнениях термодинамических потенциалов с каждой из таких обобщенных сил t_i связан особый экстенсивный параметр X_i (из ряда S, V, $m_a,\ldots,m_k$), например, в выражении внутренней энергии U системы:

$$U = \sum_1^{k+2} t_i X_i; \quad dU = \sum_1^{k+2} t_i dX_i = TdS - pdV + \mu_a dm_a + \ldots + \mu_k dm_k.$$

Для определенности равновесного состояния простой системы необходимо задание по одному из каждой пары этих сопряженных параметров, с общим числом $k + 2$ факторов равновесного состояния, из которых, по крайней мере, один должен быть экстенсивным [1]. При факторах равновесия $t_1,\ldots,\ t_m,\ X_{m+1},\ldots,\ X_{k+2}$ термодинамический потенциал W системы имеет следующее выражение [1, 4]:

$$W = U - \sum_1^{m} t_i X_i = \sum_{m+1}^{k+2} t_j X_j,$$

$$dW = - \sum_1^{m} X_i dt_i + \sum_{m+1}^{k+2} t_j dX_j.$$

При помощи таких обобщенных параметров многие термодинамические соотношения могут быть легко выведены в наиболее общей форме, с непосредственным обобщением их на системы с вполне подвижными компонентами. В качестве примера рассмотрим теорему Гиббса — Коновалова.

Проблема экстремумов температуры и давления была рассмотрена Гиббсом и Коноваловым для двухкомпонентных систем. Затем теорема Гиббса — Коновалова была обобщена на случай многокомпонентных систем в обстоятельных работах Сореля [5] и Жуге [6]. Результаты этих

работ изложены в фундаментальном курсе химической термодинамики И. Пригожина и Р. Дефай [7]. Этой же проблеме посвящена более поздняя работа А. В. Сторонкина [8], который, как видно из отсутствия необходимых ссылок, не знал работ французских и бельгийских авторов по данной проблеме. В работах всех этих авторов рассматриваются условия экстремума температуры и давления в многокомпонентных закрытых системах.

Рассмотрим эту проблему в обобщенных параметрах.

Для каждой отдельной фазы системы имеем уравнение Гиббса — Дюгема:

$$SdT - Vdp + m_a d\mu_a + \cdots + m_k d\mu_k = 0 \text{ или } \sum_1^{k+2} X_i dt_i = 0. \qquad (1)$$

Разделим каждое из этих уравнений на массу m^α соответствующей фазы α, с заменой экстенсивных параметров X_i на удельные величины:

$$x_i^\alpha = \frac{X_i^\alpha}{m_i};\ \bar{s}^\alpha = \frac{S^\alpha}{m^\alpha};\ \bar{v}^\alpha = \frac{V^\alpha}{m^\alpha};\ N_i^\alpha = \frac{m_i^\alpha}{m^\alpha},$$

Тогда уравнение Гиббса — Дюгема для каждой фазы примет вид:

$$\bar{s}dT - \bar{v}dp + N_a d\mu_a + \cdots + N_k d\mu_k = 0 \qquad (2)$$

или

$$\sum_1^{k+2} x_i dt_i = 0. \qquad (3)$$

Наложим теперь на равновесную систему из ϕ фаз условия:

$$dt_{\phi+2} = 0;\ \ldots;\ dt_{k+2} = 0. \qquad (4)$$

Тогда для фаз рассматриваемой системы имеем следующую систему уравнений Гиббса — Дюгема:

$$\begin{aligned} x_1^1 dt_1 + x_2^1 dt_2 + \cdots + x_\phi^1 dt_\phi + x_{\phi+1}^1 dt_{\phi+1} &= 0, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \\ x_1^\phi dt_1 + x_2^\phi dt_2 + \cdots + x_\phi^\phi dt_\phi + x_{\phi+1}^\phi dt_{\phi+1} &= 0. \end{aligned} \qquad (5)$$

Здесь, как обычно, нижний индекс обозначает компонент, а верхний индекс — фазу. Рассматривая $dt_1, \ldots, t_{\phi+1}$ как искомые и используя формулы Крамера, после простой перестановки получим

$$\frac{dt_1}{\begin{vmatrix} x_{\phi+1}^1; & x_2^1; & \ldots; & x_\phi^1 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x_{\phi+1}^\phi; & x_2^\phi; & \ldots; & x_\phi^\phi \end{vmatrix}} = \frac{dt_2}{\begin{vmatrix} x_1^1; & x_{\phi+1}^1; & x_3^1; & \ldots; & x_\phi^1 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x_1^\phi; & x_{\phi+1}^\phi; & x_3^\phi; & \ldots; & x_\phi^\phi \end{vmatrix}} = \cdots = \frac{-dt_{\phi+1}}{\begin{vmatrix} x_1^1; & x_2^1; & \ldots; & x_\phi^1 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x_1^\phi; & x_2^\phi; & \ldots; & x_\phi^\phi \end{vmatrix}}. \qquad (6)$$

Рассматриваемая система из ϕ фаз и k компонентов, при постоянстве по условию (4) $k + 2 - (\phi + 1)$ интенсивных параметров, моновариантна, так как, согласно правилу фаз, число условных степеней свобод n' в ней равно: $n' = k + 2 - \phi - [k + 2 - (\phi + 1)] = 1$. Уравнение (6) дает зависимость между приращениями основных интенсивных параметров $t_1, \ldots, t_{\phi+1}$ системы при моновариантном ее изменении. При этом должны зависимо изменяться также удельные параметры всех фаз $x_1^1, \ldots, x_{\phi+1}^\phi$, которые также являются интенсивными параметрами. В особых случаях изменение удельных параметров фаз может привести к тому, что при прохождении параметром $t_{\phi+1}$ некоторого опреде-

ленного значения, определитель (7) проходит через нулевое значение с пе-ременой знака:

$$\begin{vmatrix} x_1^1 \, x_2^1 \ldots x_\text{ф}^1 \\ \cdots\cdots \\ x_1^\text{ф} \, x_2^\text{ф} \ldots x_\text{ф}^\text{ф} \end{vmatrix} = 0. \quad (7)$$

Если при этом другие определители уравнения (6) не принимают нуле-вого значения, то, очевидно, $dt_{\text{ф}+1} = 0$, независимо от величин $dt_1, \ldots, dt_\text{ф}$, т. е. в этом состоянии имеется экстремум (максимум или минимум) для $t_{\text{ф}+1}$. Поэтому состояние, удовлетворяющее уравнению (7), может быть названо экстремальным. Если определитель (7) после прохождения через нулевое значение не меняет знака, то вместо экстремума имеется точка перегиба. Однако это случай едва ли вероятный, и мы на нем останав-ливаться не будем.

Условие (7) мы будем обозначать как «линейная зависимость между удельными параметрами $x_1, \ldots, x_\text{ф}$ в ф фазах».

Выразим величины экстенсивных параметров $X_1^0, \ldots, X_\text{ф}^0$, относя-щихся к системе в целом, через массы фаз $m^1, \ldots, m^\Phi$ и удельные величины $x_1, \ldots, x_\text{ф}$:

$$\begin{gathered} m^1 x_1^1 + m^2 x_1^2 + \cdots + m^\Phi x_1^\Phi = X_1^0, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ m^1 x_\text{ф}^1 + m^2 x_\text{ф}^2 + \cdots + m^\Phi x_\text{ф}^\Phi = X_\text{ф}^0. \end{gathered} \quad (8)$$

В этой системе уравнений рассматриваем массы фаз $m^1, \ldots, m^\Phi$ как искомые, а остальные величины как известные. Если определитель (7) не равен нулю, то, как известно из теории систем уравнений, систе-ма (8) имеет одно определенное решение, т. е. задание $X_1^0, \ldots, X_\text{ф}^0$ в си-стеме из ф фаз определенного состава вполне определяет массы фаз. Если же условие (7) выполняется, то решение системы уравнений (8) становится неопределенным, если эти уравнения вообще совместимы, т. е. эти урав-нения либо не имеют ни одного решения, либо имеют их множество. Следовательно, в системе, находящейся в экстремальном состоянии бла-годаря линейной зависимости между удельными параметрами $x_1, \ldots, x_\text{ф}$, возможны реакции с изменением масс фаз при постоянстве соответствую-щих экстенсивных параметров системы $X_1^0, \ldots, X_\text{ф}^0$ и при постоянстве всех интенсивных параметров системы. Система, определяемая заданием ф экстенсивных и $k + 2$—ф интенсивных параметров, при прохождении экстремального состояния становится «неопределенной». Это объясняется тем, что в экстремальном состоянии параметры $X_1^0, \ldots, X_\text{ф}^0$ не являются вполне независимыми, так как для совместимости уравнений (8) при условии (7) необходимо, чтобы линейная зависимость между параметра-ми фаз $x_1, \ldots, x_\text{ф}$ распространялась бы и на суммарные параметры $X_\text{ф}^0, \ldots, X_\text{ф}^0$, т. е. замена в определителе (7) любой из строк на строку $X_\text{ф}^0, \ldots, X_\text{ф}^0$ не нарушила бы его равенства нулю. Далее мы увидим, что ли-нейная зависимость в экстремальных состояниях не может распростра-няться на все $k + 2$ удельных параметра фаз, а потому всегда можно задать такие ф экстенсивных параметра, чтобы массы фаз были вполне определенными в любом состоянии системы, при условии постоянства интенсивных факторов равновесия в числе $k + 2$—ф.

«Неопределенными» могут быть названы такие переходные состояния системы, при которых возможны изменения масс фаз при постоянстве факторов равновесия, в числе $k + 2$ для простой системы. Необходимо отличать два типа неопределенных состояний. Обычное (неэкстремальное)

неопределенное состояние возникает при образовании новых фаз при взаимосвязанной величине интенсивных факторов равновесия, так что число фаз, до исчезновения старых фаз, становится бо́льшим, чем число экстенсивных факторов равновесия [1, 4]. Таковы в закрытых системах случаи переходных моновариантных и нонвариантных равновесных состояний, если температуру и давление рассматривать в качестве факторов равновесия. В неопределенных состояниях такого рода число линейно зависимых удельных параметров фаз меньше, чем число фаз. Например, при равновесии реакции $CaO + CO_2 = CaCO_3$ линейная связь существует только между содержаниями двух компонентов в трех фазах и не распространяется на удельные объемы или энтропию.

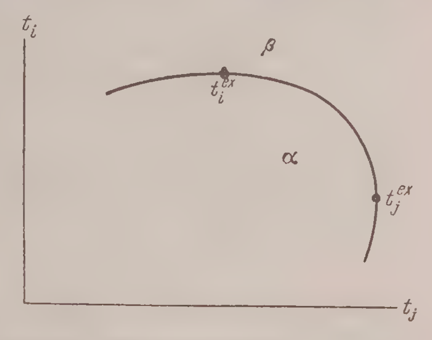


Рис. 1. Линия экстремумов с экстремумами более высокого порядка t_i^{ex} и t_j^{ex} на ней

Второй тип — это экстремальные неопределенные состояния, которые достигаются без появления новых фаз, но при взаимосвязанной величине экстенсивных факторов равновесия. Число линейно зависимых удельных параметров фаз в экстремальном состоянии равно числу фаз или превосходит его.

Так например, в однокомпонентной системе с факторами равновесия m^0, T, p переходные двухфазовые состояния неопределенны, так как массы двух фаз не определяются общей массой системы. На диаграмме $T—p$ им соответствует моновариантная кривая (рис. 1, если принять $t_j \equiv p$; $t_i \equiv T$). Для произвольной неэкстремальной точки моновариантной кривой для двух сосуществующих фаз одинаковы только составы. Поэтому моновариантное состояние системы станет вполне определенным, если в число факторов состояния системы включить любые два экстенсивных параметра, например, взяв в качестве факторов T, m^0, V^0. В экстремальной точке моновариантной кривой, например при $T = t_i = \max$ (рис. 1), совпадают не только состав, но и удельные объемы двух сосуществующих фаз, в силу чего массы фаз уже не определяются общими массой и объемом системы, которые становятся пропорциональными для обеих фаз. Для определенности масс фаз здесь необходимо задание каких-либо двух других экстенсивных параметров, например массы и энтропии системы вместе с T или p.

Во французской литературе состояние закрытой системы, при котором возможно изменение масс фаз без изменения концентраций в них компонентов, называется «индифферентным» ([7], стр. 500). Согласно этому определению, к индифферентным относятся все моновариантные и нонвариантные состояния ([7], стр. 502). Вместе с тем И. Пригожин и Р. Дефай при формулировке теоремы Гиббса — Коновалова утверждают, что индифферентные состояния являются экстремальными ([7], стр. 510). Такая формулировка неправильна, так как только некоторые из индифферентных состояний (которые сами представляют частный случай наших неопределенных состояний) экстремальны, тогда как в общем случае индифферентные моновариантные и нонвариантные состояния не экстремальны.

Рассмотрим теперь случай, когда линейная зависимость между удельными параметрами $x_1,\dots,x_\phi$ фаз распространяется и на удельный параметр $x_{\phi+1}$. В этом случае превратятся в нули все определители уравнения (6). В таком состоянии системы соотношения между дифференциалами $t_1,\dots,t_{\phi+1}$ станут неопределенными и ни один из них не будет иметь экстремума.

Пусть линейная зависимость распространяется на $\phi + l$ удельн параметров фаз (где $l > 0$). Заменяя в уравнении (6) значок $\phi + 1$ очереди на $\phi + 2, \ldots, \phi + l$, мы найдем, что ни один из парамет $t_1, \ldots, t_{\phi+l}$ в этом случае не имеет экстремума. Но линейная зависимос не может распространяться на все удельные параметры $x_1, \ldots x_{k+2}$ фа Удельные параметры фаз являются интенсивными величинами, и кажд наложенное на них условие представляет ограничение числа степен свободы системы. Линейная зависимость между $\phi + l$ удельными пар метрами каждой из ϕ фаз означает наложение на систему $l + 1$ услов в виде уравнения (7) и l уравнений:

$$\begin{vmatrix} x_1^1; & \ldots & x_{\phi-1}^1; & x_{\phi+1}^1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_1^\phi; & \ldots & x_{\phi-1}^\phi; & x_{\phi+1}^\phi \end{vmatrix} = 0; \ \ldots \ ; \begin{vmatrix} x_1^1; & \ldots & x_{\phi-1}^1; & x_{\phi+l}^1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_1^\phi; & \ldots & x_{\phi-1}^\phi; & x_{\phi+l}^\phi \end{vmatrix} = 0. \qquad (9)$$

Число $l + 1$ этих наложенных условий (7) и (9) не может превосх дить числа степеней свободы n системы, даваемого правилом фаз Гиббса

$$l + 1 \leqslant n = k + 2 - \phi.$$

Отсюда число $\phi + l$ линейно зависимых парциальных параметро системы:

$$\phi + l \leqslant k + 1, \qquad (10)$$

т. е. это число, по крайней мере, на единицу меньше общего числа $k + 2$ удельных параметров фазы в уравнении (3). Поэтому в любой системе, для которой удовлетворяются условия (7) и (9), всегда найдется хотя бы один удельный параметр $x_{\phi+l+1}$, который не подчиняется линейной зависимости, т. е. для которого

$$\begin{vmatrix} x_1^1 \ldots x_{\phi-1}^1; x_{\phi+l+1}^1 \\ \cdot \ \cdot \ \cdot \ \cdot \ \cdot \ \cdot \ \cdot \ \cdot \ \cdot \\ x_1^\phi \ldots x_{\phi-1}^\phi; x_{\phi+l+1}^\phi \end{vmatrix} \neq 0. \qquad (11)$$

Заменяя в уравнении (6) индекс $\phi + 1$ на $\phi + l + 1$, мы найдем $dt_{\phi+l+1} = 0$, т. е. для $t_{\phi+l+1}$ имеется экстремум. Следовательно, условия (7), (9) всегда отвечают экстремальному состоянию системы (мы здесь исключаем из рассмотрения фазовые переходы второго рода, при которых две фазы в точке перехода становятся тождественными по всем своим свойствам).

Поскольку линейная зависимость между $\phi + l$ удельными параметрами фаз накладывает на систему $l + 1$ условие (7) и (9), то число степеней свобод n_{ex} системы, изменяющейся с сохранением экстремального состояния, с линейной зависимостью между $\phi + l$ удельными параметрами фаз, равно

$$n_{ex} = k + 2 - \phi - (l + 1) = k + 1 - (\phi + l). \qquad (12)$$

Экстремальные значения интенсивных параметров достигаются при моновариантном изменении системы. Это видно из того, что для вывода уравнения (6) мы должны были принять условия (4) постоянства $k + 2 - (\phi + 1)$ интенсивных параметров, в силу чего остающееся число степеней свобод n' системы равно: $n' = k + 2 - \phi - (k + 1 - \phi) = 1$. При наличии линейной зависимости между $\phi + l$ удельными параметрами $x_1, \ldots x_{\phi+l}$, экстремальное состояние для одного из параметров $t_{\phi+l+1}, \ldots, t_{k+2}$, например для $t_{\phi+l+1}$ достигается при моновариантном изменении этого параметра и каких-либо ϕ параметров из числа $t_1, \ldots, t_{\phi+l}$, например $t_1, \ldots, t_\phi$, при постоянстве $t_{\phi+1}, \ldots, t_{\phi+l}, t_{\phi+l+2}, \ldots, t_{k+2}$.

...едовательно, при $l > 0$ возможно несколько путей моновариантного ...оцесса с экстремумом $t_{ф+l+1}$, в зависимости от того, какие l из $ф + l$ ...тенсивных параметров $t_1, \ldots, t_{ф+l}$, сопряженных с линейно зависи...ыми удельными величинами, принимаются постоянными. При этом мо...вариантном изменении должны изменяться не только удельные параметры ...фаз, но также, по крайней мере, один из суммарных экстенсивных пара...метров $X_1^0, \ldots, X_ф^0$, так как для достижения экстремального состояния ...эти параметры должны принять взаимозависимую величину, при которой ...уравнения (8) становятся совместимыми.

Рассмотрим теперь обратную теорему Гиббса — Коновалова. Приняв ...-прежнему условие (4), мы сделаем систему из ф фаз моновариант...ной. Напишем для нее уравнения (6). Если известно, что в некотором ...состоянии при моновариантном изменении достигается экстремум для $t_{ф+1}$, с $dt_{ф+1} = 0$ при $dt_1 \neq 0; \ldots; dt_ф \neq 0$, то можно утверждать, что усло...вие (7) при этом выполняется, а потому система уравнений (8) становится ...неопределенной. Следовательно, экстремальным значениям интенсивных ...параметров всегда соответствуют неопределенные экстремальные состоя...ния системы, при которых, в силу линейной зависимости между удельными ...параметрами фаз, возможно изменение масс фаз при постоянстве ф экстен...сивных параметров системы.

Следует отметить неправильность вывода А. В. Сторонкина, что ...«экстремумы давления и температуры существуют всегда совместно и ...не могут наблюдаться раздельно» ([8], стр. 37); такой вывод получился ...в результате ошибки при обсуждении формулы (119) и (120) (см. [8], ...стр. 35—37). Отсюда вытекает и последующее ошибочное утверждение, ...что «обратная теорема об экстремуме давления и температуры, когда ...состав сосуществующих фаз одинаковый, вообще говоря, не имеет места» ...([8], стр. 38). Этот последний вывод мотивируется А. В. Сторонкиным тем, ...что в случае равенства плотностей двух сосуществующих фаз одинакового ...состава «вовсе не обязательно», чтобы имел место экстремум давления. ...Однако отсюда вовсе не следует отсутствие экстремума также и для тем...пературы. Наоборот, как следует из вышеизложенного, отсутствие экст...ремума температуры при равенстве составов двух фаз и их плотностей ...означало бы равенство также и их удельных энтропий, т. е. равенство ...всех $k + 2$ основных удельных параметров двух фаз, что противоречит ...формуле (10), т. е. с точки зрения правила фаз невероятно, независимо ...от числа компонентов (фазовые превращения второго рода здесь не рас...сматриваются). Интересно, что случай систем с экстремумом температуры ...при постоянном объеме (экстремум давления отсутствует) и с экстре...мумом давления при постоянной энтропии (экстремум температуры от...сутствует) был правильно рассмотрен уже М. Е. Жуге ([6], стр. 143).

На основании вышеизложенного, *теорема Гиббса — Коновалова в обобщенных параметрах* может быть сформулирована ...следующим образом: если под $t_1, \ldots, t_{k+2}$ по предыдущему понимать па...раметры T, p, $\mu_a, \ldots, \mu_k$, взятые в произвольной последовательности, а ...под $x_1, \ldots, x_{k+2}$ — сопряженные с ними в уравнении Гиббса — Дюгема ...(2) удельные параметры $\bar{s}$, $\bar{v}$, $N_a, \ldots, N_k$.

Если система из ф фаз при моновариантном изменении параметров $t_1, \ldots, t_{ф+1}$ и постоянстве интенсивных параметров $t_{ф+2}, \ldots, t_{k+2}$ проходит через состояние, в котором удельные параметры $x_1, \ldots, x_ф$ в ф фазах линейно зависимы [т. е. выполняется условие (7)], но линейная зависимость не распространяется на удельный параметр $x_{ф+1}$, то $t_{ф+1}$ имеет в этом состоянии экстремум.

Обратно экстремуму $t_{ф+1}$ обязательно соответствует состояние с линейной зависимостью между ф удельными параметрами $x_1, \ldots, x_ф$ в ф фазах.

Если в некотором состоянии системы из ф фаз линейная зависимость распространяется на удельные параметры $x_1, \ldots, x_{ф+l}$, то этому состоя-

нию соответствуют экстремумы каждого из параметров $t_{\phi+l+1}, \ldots, t_k$. Экстремальные значения каждого из этих параметров достигаются п моновариантном изменении системы, при котором, кроме данного па метра, изменяются любые ϕ из параметров $t_1, \ldots, t_{\phi+l}$ при постоянст остальных параметров ряда $t_1, \ldots, t_{k+2}$.

Рассмотрим примеры экстремальных состояний в многокомпонентн системах с вполне подвижными компонентами.

Экстремальные значения интенсивных параметров системы выявляют при моновариантных процессах, при которых только $\phi + 1$ из параметр ряда T, p, $\mu_a, \ldots, \mu_k$ изменяются, а остальные должны быть постоянн

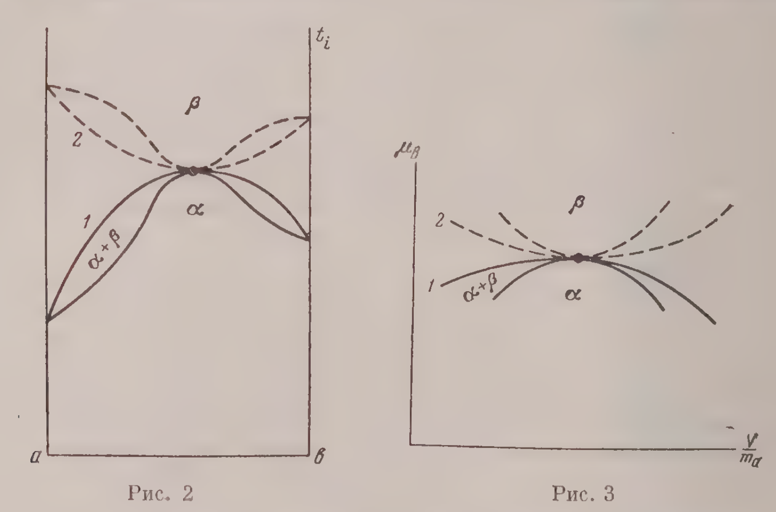


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Экстремум (линия *1* — случай максимума, *2* — минимума) на диаграмме состав $m_a : m_b$ — интенсивный параметр t_i из ряда $\mu_c, \ldots, \mu_k$, T, p при постоянстве остальных параметров этого ряда

Рис. 3. Экстремум μ_b при совпадении отношений V/m_a в двух фазах, в условиях постоянства $\mu_c, \ldots, \mu_k$, T

В основном нас интересуют изотермические процессы, так как представление о химическом потенциале при переменной температуре теряет свою наглядность.

В системе двух фаз $\alpha + \beta$ экстремум может быть обусловлен пропорциональностью в содержании двух из компонентов в двух фазах. Пусть, например $m_a^\alpha : m_b^\alpha = m_a^\beta : m_b^\beta$. При прохождении через такое состояние каждый из параметров $\mu_c, \ldots, \mu_k$, T, p, при условии постоянства остальных параметров этого ряда, будет иметь экстремум. Число степеней свободы («размерность») системы в экстремальном состоянии равно, согласно формуле (12): $n_{ex} = k + 1 - (\phi + l) = k - 1$, что указывает на взаимосвязь между величинами k параметров $\mu_c, \ldots, \mu_k$, T, p в экстремальном состоянии: экстремальное значение каждого из этих параметров зависит от заданных постоянных величин остальных параметров этого ряда. Схема диаграммы зависимости одного из параметров ряда $\mu_c, \ldots, \mu_k$, T, p (обозначим его t_i) при постоянстве остальных параметров этого ряда, от соотношения $m_a : m_b$, дана на рис. 2 (линия *1* — с максимумом, линия *2* — с минимумом). В общем случае многокомпонентной системы составы фаз α и β в экстремальной точке отличаются не только содержанием вполне подвижных компонентов $c, \ldots, k$, но и суммарным содержанием компонентов $(N_a + N_b)$. Если, далее, всем интенсивным параметрам ряда $\mu_c, \ldots, \mu_k$, T, p, кроме двух из них t_i и t_j, придать постоянное

ределенное значение, то экстремальное состояние рассматриваемой стемы фаз $\alpha + \beta$ будет условно моновариантным и на диаграмме с координатами $t_i - t_j$ ему будет соответствовать некоторая линия (рис. 1). а линия экстремумов может иметь экстремум более высокого порядка я t_i, при котором $m_a^\alpha : m_b^\alpha : x_j^\alpha = m_a^\beta : m_b^\beta : x_j^\beta$ или для t_j, при котором $_i^\alpha : m_b^\alpha : x_i^\alpha = m_a^\beta : m_b^\beta : x_i^\beta$. Так, наприр, если t_j обозначает μ_c, то экстремум ія t_i на рис. 1 должен соответствоть состоянию с $m_a^\alpha : m_b^\alpha : m_c^\alpha = m_a^\beta : m_b^\beta : m_c^\beta$. Это последнее экстремальное стояние с линейной зависимостью межу содержаниями трех компонентов a, c в двух фазах имеет размерность а единицу меньшую и для него отпаает экстремум для μ_c.

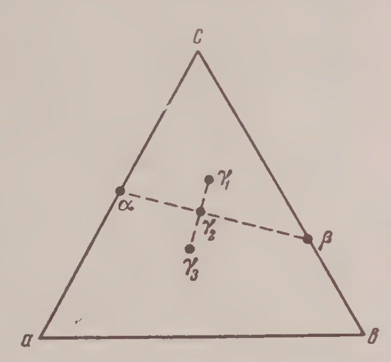


Рис. 4. В процессе изменения составов сосуществующих фаз α, β и γ, расположение их на одной линии диаграммы составов соответствует экстремальному состоянию

Экстремальность может быть обусовлена пропорциональностью объемов вух фаз в данном состоянии содержаию в них одного из компонентов, напимер $V^\alpha : m_a^\alpha = V^\beta : m_a^\beta$ (рис. 3). Тогда аждый из параметров $\mu_b, \ldots, \mu_k$, T при оновариантном прохождении через таое состояние (остальные параметры этого ряда постоянны) будет иметь кстремум.

Ассоциация трех фаз $\alpha + \beta + \gamma$ становится экстремальной, если содержания трех компонентов в них линейно зависимы, т. е. если в барицентрической диаграмме, изображающей соотношение этих трех компонентов, составы трех фаз α, β, γ_2 падают на одну прямую (рис. 4). Пусть происходит моновариантное изменение параметров μ_a, μ_b, μ_c и одного из параметров ряда $\mu_d, \ldots, \mu_k$, T, p, который мы обозначим t_i, при постоянстве остальных параметров этого ряда. В тот момент, когда состав фазы γ, изменяясь от γ_1 к γ_3, попадает на створу фаз α и β (γ_2 на рис. 4), t_i достигнет экстремума.

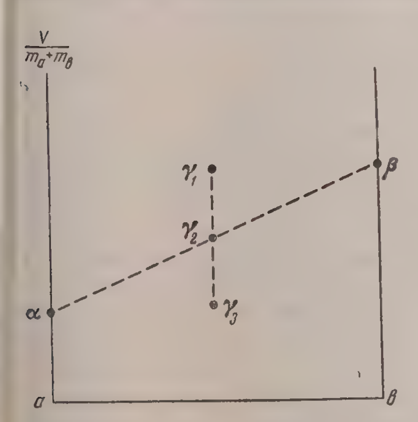


Рис. 5. Экстремальное состояние системы трех фаз α, β и γ достигается, когда содержания компонентов a и b в них и объемы фаз становятся линейно зависимыми (точки α, β и γ_2 ложатся на одну прямую)

Схема рис. 5 относится к случаю, когда трехфазовая система $\alpha + \beta + \gamma$ проходит через экстремальное состояние, при котором содержания компонентов a и b и объем $\bar{V}$ в трех фазах становятся линейно зависимыми (точка γ_2 проходит через створу точек фаз α и β). В этом состоянии каждый из параметров $\mu_c, \ldots, \mu_k$, T имеет экстремум.

Из этого обзора видно, что в системах с вполне подвижными компонентами, химические потенциалы которых определяются внешними условиями, экстремальные состояния не зависят от содержаний вполне подвижных компонентов, а только от соотношений содержаний инертных компонентов и от объемов и энтропии фаз, отнесенных к содержаниям инертных компонентов.

Выводы

Рассмотренный вывод теоремы Гиббса — Коновалова в обобщенных п раметрах имеет преимущество своей общности, так как он распростр няется на случаи экстремумов не только температуры и давления, но на экстремумы химических потенциалов компонентов. Обобщенная фо мулировка теоремы в особенности полезна при исследовании свойс систем с вполне подвижными компонентами, химические потенциал которых определяются внешними условиями.

Академия наук СССР
Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии

Поступила
7.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. С. Коржинский, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССІ 19, 1949.
2. Д. С. Коржинский, Докл. АН СССР, **64**, № 3, 1949.
3. Д. С. Коржинский, Изв. АН СССР, Сер. геол., № 3, 1950.
4. Д. С. Коржинский, Докл. АН СССР, **106**, № 2, 1956.
5. Saurel, Sur l'équilibre des systèmes chimiques, Thèse de la faculté des Scienc de Bordeaux, 1900.
6. E. Jouguet, J. École Polytechn (Paris) 2e séries, № 21, 1921.
7. J. Prigogine et R. Defay, Thermodynamic chimique, t. 1—2, Paris, 195(
8. А. В. Сторонкин, Об условиях термодинамического равновесия многокомпо нентных систем, Изд-во Ленинградского университета, 1948.

EXTREMAL STATES IN SYSTEMS WITH PERFECTLY MOBILE COMPONENTS

***D. S. Korzhinskiǐ** (Moscow)*

Summary

The Gibbs—Konovalov theorem of extremal states in polycomponent systems is de duced by the aid of the generalized parameters t_i, x_i, t_i being one of the intensive para meters $T, p, \mu_a \dots \mu_k$ and x_i being the specific parameter $\bar{s}^{\alpha}$, $\bar{v}^{\alpha}$, $N_a^{\alpha}, \dots N_k^{\alpha}$, related to the t in the equation of Gibbs—Duhem (equation 2). Besides the extremums of T and p, explore beforehand (5, 6, then 7, 8), the extremums of chemical potentials of components a well are taken into consideration by this method. This is particularly important for «th systems with perfectly mobile components», in which the chemical potentials of som components are independent variables (1—4).

The state of a system is extremal, if $\varphi + l$ (where $l \geqslant 0$) of specific parameters x of φ phases show a linear interdependence (equation 7, 9) and vice versa. The number o degrees of freedom in the extremal state is expressed by equation 12. Some examples o the extremal states in systems with perfectly mobile components are considered (figs 1 — 5).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 7

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА ПОД ДАВЛЕНИЕМ ДО 500 *атм*

З. В. Николаева и А. И. Красильщиков

Сильное, а часто и решающее влияние окисления анода на кинетику электродных оцессов отмечалось для электрохимического выделения кислорода [1—3], фотоэлек- охимических процессов [4], а также для реакций анодного окисления [5].

Ионизация водорода на аноде может протекать либо путем прямой передачи элек- она от водорода к аноду, либо путем окисления водорода радикалом гидроксила, об- зующимся при поляризации анода. Тот или иной путь обусловливается начальным стоянием анодной поверхности, вероятнее всего, степенью окисления [6]. Такое пред- оложение было сделано на основании существования в ряде случаев прямолинейной висимости между плотностью тока и потенциалом анода из серебра и никеля в раство- х щелочи [6, 7].

Мысль об участии анодно-образованных окислов или кислорода в процессе иони- ации водорода была высказана еще в первых работах по ионизации водорода [8, 9]. ыло также обращено внимание на явление пассивации водородного электрода на глад- ой платине при анодной поляризации [10—15].

Логарифмическая зависимость между потенциалом и плотностью тока ионизации дорода была найдена П. Д. Луковцевым, С. Д. Левиной и А. Н. Фрумкиным [12] щелочном растворе для никелевого анода, совершенно свободного от воздушных окис- ов. Явление предельного тока было объяснено концентрационной поляризацией.

Диффузионная кинетика ионизации наблюдалась на анодах из платины, палладия, олота, иридия и родия [13].

Исследования по выяснению истинной кинетики ионизации водорода на гладкой атине с полным снятием диффузионных ограничений этого процесса, путем приме- ения вращающихся электродов (до 20 000 *об/мин*), были проведены А. Н. Фрумкиным Э. А. Айказяном [14]. Авторы предполагают, что лимитирующей стадией процесса вляется стадия, следующая за диффузией, возможно, ионизация.

Иная методика, также позволяющая уменьшить влияние концентрационной поля- изации на процесс ионизации водорода, была разработана в нашей лаборатории [6, 7]. ысокая концентрация водорода в электролите достигалась повышением давления га- ообразного водорода над раствором до 50—70 *атм*. В дальнейшем давление водорода ад раствором было повышено в этих работах до 200—300 *атм*.

Настоящая работа использует методику высокого давления до 500 *атм* ля изучения процесса ионизации водорода на анодах из платины, золота, келеза, кобальта и окиси серебра в широком диапазоне значений потен- иалов (вплоть до потенциала выделения кислорода).

Экспериментальная часть

Основная часть опытов проводилась в аппаратуре, позволяющей остигать давлений водорода порядка 600 *атм*, и небольшое число опы- ов — на установке с рабочим давлением до 100 *атм*. Устройство этих становок и метод работы на них были описаны ранее [6] и нами были есколько усовершенствованы.

Гладкая платина. Опыты проводились в 1 *N* растворах сер- ой кислоты и натриевой щелочи. Влияние предварительного анодного кисления (до потенциала выделения кислорода в течение 1 мин.) пока- ано на рис. 1. До активации зависимость между потенциалом и плотностью ока логарифмическая, а после активации — прямолинейная до потенци- лов 50—200 mV. На последнюю величину влияет давление и природа лектролита. Активное состояние платины сохраняется недолго и через —10 час. происходит ее дезактивация.

Кривые анодной поляризации активной платины при разных давлениях в кислоте (рис. 2) и в щелочи (рис. 3) имеют одинаковый вид: прямолинейная зависимость потенциал — плотность тока постепенно переходит в предельный ток. При достижении некоторого значения потенциала происходит уменьшение плотности тока при быстром возрастании потенциала до 2 V. В кислоте наблюдается прямая пропорциональность между плотностью предельного тока и давлением водорода над раствором. Для щелочи такой зависимости найдено не было. В щелочных растворах величина плотности предельного тока в несколько раз ниже, а перенапряжение выше, чем в кислоте.

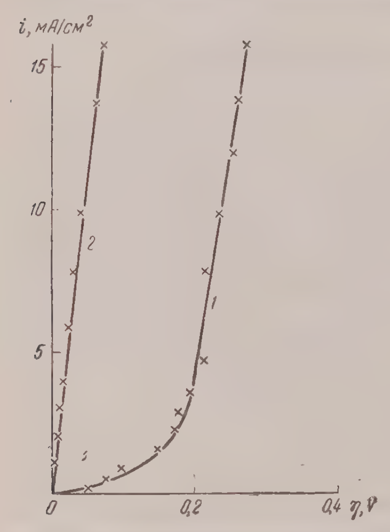


Рис. 1. Анодное окисление водорода: *1* — на неактивированной и *2* — на активированной поверхности гладкой платины в *1 N* растворе H_2SO_4 при давлении водорода 220 *атм*

З о л о т о. Анодное поведение золота в кислом растворе аналогично поведению платины. Золото, как и платина, реагирует на предварительную анодную обработку.

Поляризационные кривые при различных давлениях водорода в кислоте показаны на рис. 4. Как в случае платины предельная плотность тока возрастает пропорционально росту давления. Предельные токи для платины и золота при равных давлениях имеют величину одинакового порядка.

В отличие от платины, на поверхности золота во время анодного окисления в кислом растворе образуется тонкая окисная пленка фиолетово-коричневого цвета. Потенциал такого окисленного электрода в атмосфере воздуха в 1 *N* серной кислоте равнялся + 0,77 V. В щелочном растворе такой пленки на аноде после поляризации не было, и поляризационные кривые носили другой характер. Рис. 5 показывает различие поляризационных кривых в кислоте и щелочи.

Анодная активация несколько уменьшала перенапряжение процесса ионизации водорода и увеличивала предельную плотность тока, но не приводила к линейной зависимости между потенциалом и плотностью тока. Как видно на рис. 6 на активированном золотом электроде в 1 *N* щелочи поляризационные кривые вначале показывают линейную зависимость потенциала от логарифма плотности тока. После достижения предельной плотности тока наступает пассивация электрода. Величина предельной плотности тока зависит от давления, и пропорциональна ему.

О к и с ь с е р е б р а. Опыты проводились в 1 *N* растворе едкого натра. Серебро подвергалось глубокому анодному окислению, вплоть до образования на его поверхности толстого слоя окисла. Рентгеноструктурный анализ показал, что окисел состоял из Ag_2O.

Анодные кривые на серебре во многом похожи на кривые анодной поляризации на золоте в щелочном растворе. На окиси серебра при давлении водорода 400 *атм* в области потенциалов ионизации водорода имеет место почти логарифмическая зависимость между потенциалом и плотностью тока. Однако с уменьшением давления водорода эта зависимость приближается к линейной. О стабильности процесса при этих значениях потенциала говорит малая изменяемость потенциала во времени при поляризации током постоянной величины. Предельные плотности тока ионизации водорода на окиси серебра значительно меньше, чем на золоте или платине (рис. 7).

Железо. Анодный процесс на чистейшем электролитическом железе в 0,1 *N* растворе едкого натра идет в три стадии. Это легко обнаруживается при рассмотрении кривых на рис. 8 в полулогарифмической

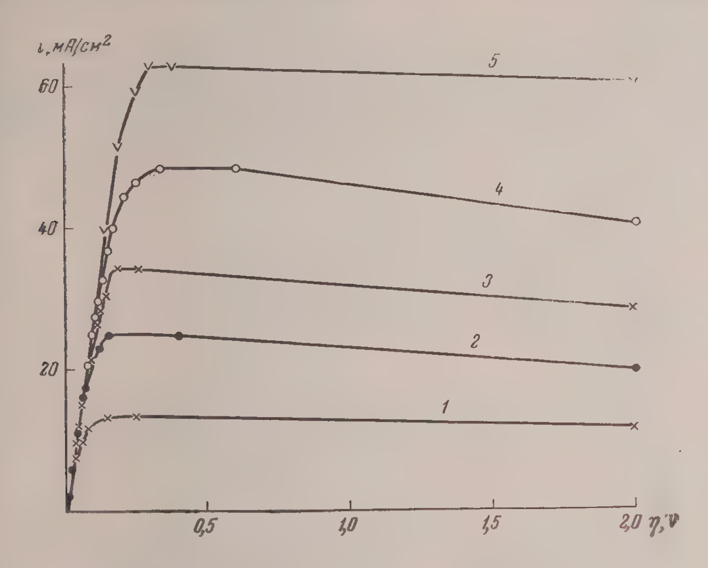


Рис. 2. Влияние давления водорода на анодную поляризацию гладкой платины в 1 *N* растворе H_2SO_4: *1*—100, *2*—200; *3*—300; *4*—400 и *5*—500 *атм*

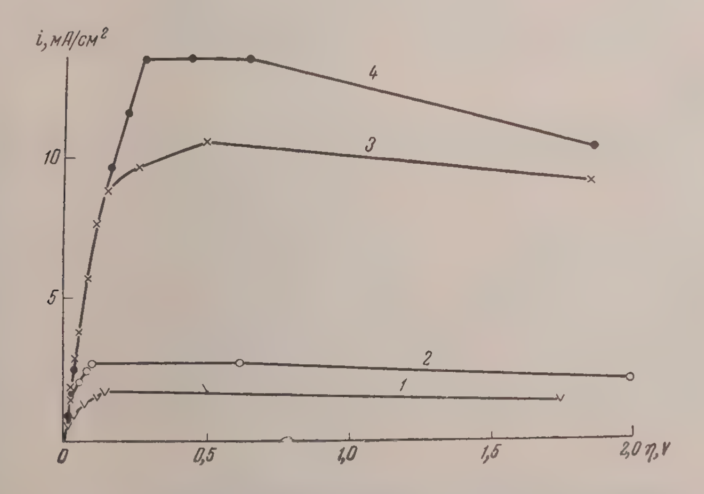


Рис. 3. Влияние давления водорода на анодную поляризацию гладкой платины в 1 *N* растворе NaOH: *1*—50; *2*—100; *3*—260 и *4*—380 *атм*

системе координат. Первая стадия процесса протекает приблизительно до потенциала 0,2 V. Для различных давлений водорода над раствором это значение колеблется в пределах 50 mV. Также с давлением изменяется величина предельного тока. Оставаясь постоянной до 200 *атм*, она далее увеличивается с увеличением давления.

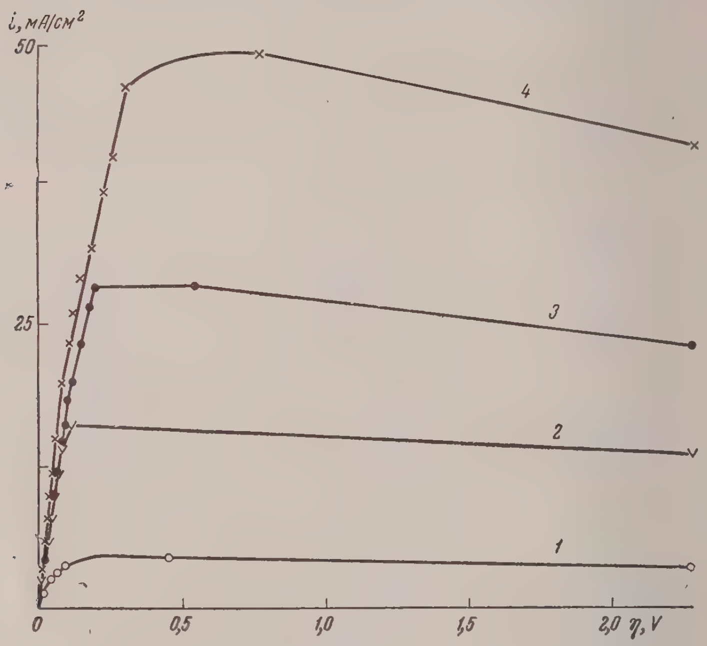


Рис. 4. Влияние давления водорода на анодную поляризацию золота в *1 N* растворе H_2SO_4: *1*—50; *2*—150; *3*—250 и *4*—450 *атм*

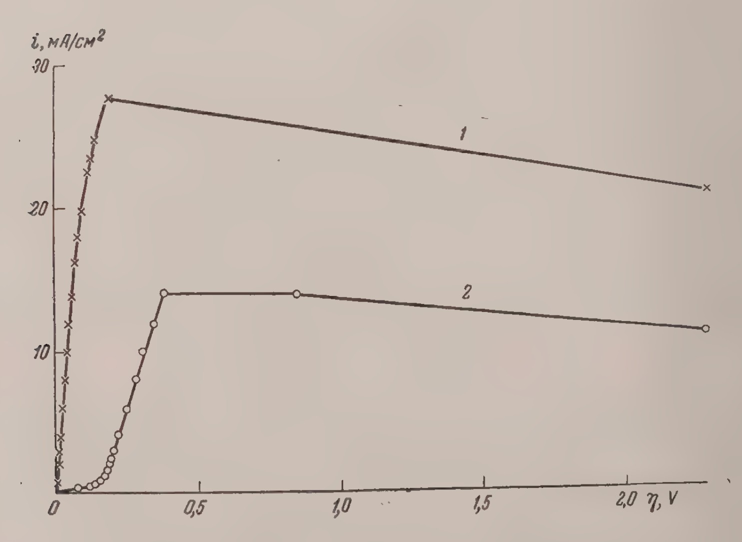


Рис. 5. Анодное окисление водорода на золотом электроде: *1* — в 1 *N* растворе H_2SO_4 и *2* — NaOH при давлении 250 *атм*

Вторая стадия, которая начинается при 0,40 V, протекает с тем меньим перенапряжением и более высоким предельным током, чем выше давение водорода.

Третья стадия — выделение кислорода, наступает для всех давлеий при потенциале около 1,8 V. После поляризации поверхность железа казалась покрытой тонким слоем окисла зеленовато-золотистого цвета.

Общая картина поведения железа «армко» при анодной поляризации ало отличается от электролитического железа (рис. 9): имелись две ста-

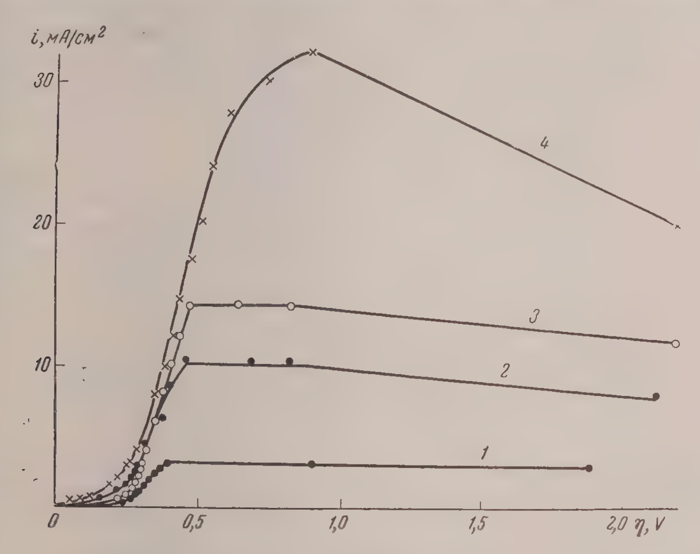


Рис. 6. Влияние давления водорода на анодную поляризацию золота в 1 N растворе NaOH: *1* — 50; *2*—150; *3*—250 и *4*—500 *атм*

ии процесса, хотя и со значительно меньшими предельными плотностями ока; после достижения предельного тока наблюдались периодические вления.

Кобальт. Из поляризационных зависимостей на рис. 10 следует, то ионизация водорода на кобальте идет в очень слабой степени. После овольно низкого диффузионного порога начинается окисление кобальта ри потенциале 0,2 V. Интересно отметить, что в 0,1 N растворе натриеой щелочи предельная плотность тока выше, чем в 1 N растворе. Во время оляризации кобальт покрывался налетом окисла золотистого цвета, ричем в 0,1 N растворе окраска была интенсивнее, чем в 1 N растворе, местами на поверхности наблюдались небольшие питтинги.

Обсуждение результатов

Использование высокого давления водорода над раствором электроита позволило в нашей работе расширить область исследования процесса онизации водорода на анодах из различных металлов.

Процесс ионизации водорода на золоте и платине идет с меньшим пеенапряжением и большим значением предельного тока (при данном авлении) на поверхности электрода, подвергнутой предварительному лубокому и кратковременному анодному окислению. Исключение сотавляет поведение золотого электрода в щелочном растворе, когда анодая обработка мало изменяет активность поверхности электрода.

Наиболее активным состоянием электроды обладали при поляризаци проводимой непосредственно сразу после анодной обработки. Последующа глубокая поляризация снижает его активность.

Явление анодной активации платины наблюдалось ранее почти всем исследователями, изучавшими ионизацию водорода на этом металл Из многочисленных объяснений причины активации платины кажетс наиболее вероятным предположение о том, что активация связана с об разованием на поверхности металла окисного слоя, возможно, адсорб ционной природы. Весьма вероятно, что эти окислы затрудняют прямую ионизацию водорода путем передачи электрона от водорода к аноду, ионизация происходит за счет хими ческого окисления водорода разря дившимся на аноде радикалом гид роксила.

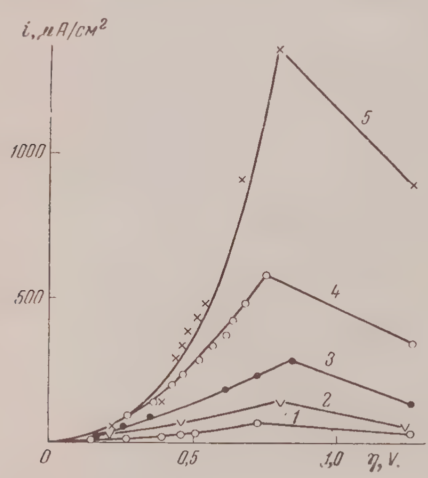


Рис. 7. Влияние давления на процесс окисления водорода на серебряном электроде, покрытом слоем окиси серебра в 1 *N* растворе NaOH: *1*—70; *2*—120; *3*—200; *4*—300 и *5*—400 *атм*

Такой механизм процесса бы предложен Т. Н. Белиной А. И. Красильщиковым [6] для иони зации водорода на серебре и никел в растворе щелочи. Он может быт представлен следующими уравнени ями реакций:

$$OH' - e \rightarrow OH_{адс},$$

$$OH_{адс} + {}^1/{}_2H_2 \rightarrow H_2O.$$

Для кислых растворов може быть принята аналогичная схем механизма ионизации:

$$H_2O - e \rightarrow OH_{адс} + H^{\cdot},$$

$$OH_{адс} + {}^1/{}_2H_2 \rightarrow H_2O.$$

В обоих случаях считается, что первая стадия процесса протекает быстрее, чем вторая. Следовательно каждому значению потенциала соответствует равновесная концентрация гидроксила на поверхности электрода.

Согласно логарифмической изотерме адсорбции между адсорбированным количеством радикала гидроксила и потенциалом должна существовать линейная зависимость [16]. Сила анодного тока, пропорциональная скорости процесса ионизации, равна

$$i_а = k\,[OH_{адс}]\;[H_2]^{1/2}$$

и зависит от концентрации радикала гидроксила также линейно. Отсюда можно сделать вывод о линейной зависимости между силой тока и потенциалом электрода. Однако такой ход рассуждения связан с определенными затруднениями.

Логарифмическая изотерма адсорбции обычно выводится из предположения о неравноценности адсорбированных атомов на поверхности, что выражается в линейной зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от степени заполнения поверхности [17].

В то же время вышеприведенный вывод линейной зависимости $i - \eta$ основан на том предположении, что в кинетическом отношении адсорбированное вещество по всей поверхности электрода равноценно. Для объяснения этого несоответствия Т. Н. Белина и А. И. Красильщиков [6] сделали допущение, что термодинамический и кинетический коэффициенты активности адсорбированного вещества различно зависят от степени

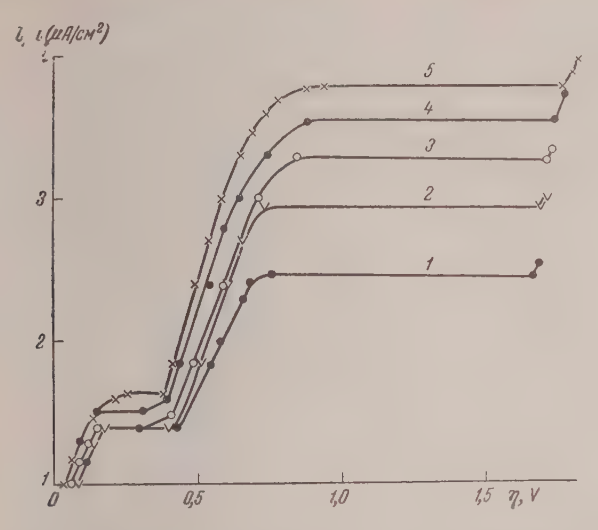


Рис. 8. Анодное окисление водорода на железном электроде в 0,1 *N* растворе NaOH при различных давлениях водорода в полулогарифмической системе координат: *1*— 50; *2*—100; *3*—200; *4*—350 и *5*—500 *атм*

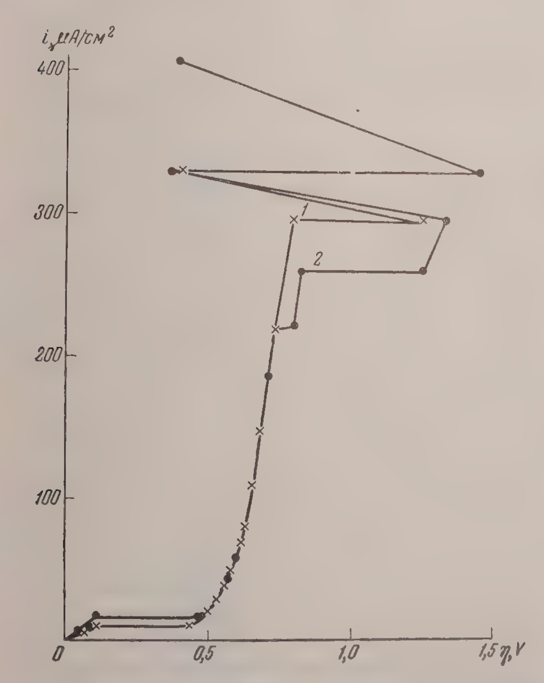


Рис. 9. Анодное окисление водорода на железе «Армко» в 0,1 *N* растворе NaOH при давлении: *1*—200 и *2*—500 *атм*

заполнения поверхности. Авторы основывались на том, что термодинамика не устанавливает связи между энергией активации и тепловым эффектом реакции.

В последнее время М. И. Темкиным [18] предложено объяснение причины линейной зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от степени заполнения поверхности, основанное на электронной теории адсорбции. Предположено, что адсорбированный атом водорода находится на поверхности платины в виде протона. Таким образом по мере адсорбции количество электронов на поверхности металла повышается. При этом заряды адсорбированных протонов нейтрализуются избыточными электронами. Так как двухмерный электронный газ полностью вырожден, то при адсорбции атома, отдающего один электрон, кинетическая энергия этого электрона равна

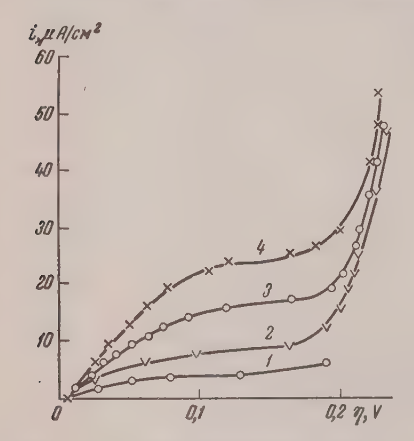


Рис. 10. Анодное окисление водорода на электроде из кобальта в 1 N растворе NaOH при различных давлениях: *1*—5; *2*—15; *3*—30 и *4*—50 *атм*

$$E_k = \frac{h^2}{4\pi mS} N,$$

где N — число электронов в двухмерном газе, S — поверхность адсорбента, h — постоянная Планка, m — масса электрона.

При адсорбции атома на поверхности не вся энергия адсорбции V освобождается в виде теплоты адсорбции, часть ее пойдет на увеличение E_k. Теплота адсорбции E будет равна разности $V—E_k$. Но, как видно из формулы для E_k, кинетическая энергия линейно увеличивается с ростом N, т. е. с увеличением степени заполнения поверхности. Следовательно, теплота адсорбции должна линейно падать с увеличением числа адсорбированных атомов.

Другая картина, как нам кажется, должна наблюдаться при адсорбции на аноде анионов подобных OH′ или J′. Эти анионы, разряжаясь на положительно заряженном аноде, превращаются в радикал гидроксила и атом йода, которые будучи незаряженными, удерживаются на поверхности электрода силами специфической адсорбции. Таким образом число электронов в двухмерном электронном газе не зависит от числа адсорбированных атомов и изменяется только с изменением потенциала электрода. Это значит, что теплота адсорбции не зависит от степени заполнения поверхности, а все адсорбированные на поверхности частицы кинетически равноценны. Отсюда следует, что для подобного типа адсорбции из линейной зависимости адсорбции от потенциала не вытекает непосредственно логарифмическая изотерма адсорбции. Это подтверждается опытами Л. А. Медведевой и Я. М. Колотыркина, в которых электрохимические измерения сочетались с радиохимическими. Как показали эти опыты, число адсорбированных на поверхности свинца ионов йода пропорционально концентрации ионов йода в растворе и, в той же области величин адсорбции, прямолинейно изменяется с потенциалом электрода [19].

Вновь воспользуемся представлением о существовании двухмерного электронного газа на поверхности электрода. При комнатной температуре к электронному газу с достаточным приближением может быть применена статистика Ферми [20], по которой для полностью вырожденного электронного газа химический потенциал последнего равен макси-

[м]альной кинетической энергии электрона при $T = 0°$K:

$$\mu = \mu_{T=0} = E_{\text{макс}} .$$

[С]трого говоря, это положение доказано для трехмерного электронного [г]аза, но мы примем, что оно остается справедливым также и для двухмер[н]ого газа.

Как указывалось выше, максимальная кинетическая энергия электрона в двухмерном газе

$$E_{\text{макс}} = \frac{h^2}{4\pi mS} N.$$

[П]риравняв это значение химическому потенциалу электрона, находим

$$\mu_{T=0} = \frac{h^2}{4\pi mS} N,$$

[ч]то означает прямую пропорциональность между химическим потенциалом [и] числом электронов в двухмерном газе на поверхности электрода.

Поскольку химический потенциал через свободную энергию линейно [с]вязан с потенциалом электрода [21], можно говорить о линейной за[в]исимости между изменением потенциала и концентрацией электронов [в] двухмерном электронном газе. Так как концентрация электронов в двухмерном электронном газе связана с равновесием адсорбции гидроксила по стехиометрическому уравнению

$$OH' - e \rightarrow OH_{\text{адс}} ,$$

[т]о между потенциалом электрода и адсорбцией радикала гидроксила должна быть тоже линейная зависимость следующего вида:

$$c_{OH_{\text{адс}}} = k\varphi,$$

где $c_{OH_{\text{адс}}}$ — концентрация адсорбированного радикала гидроксила, φ — потенциал электрода, k — коэффициент пропорциональности.

Отметим, что концентрация радикала гидроксила на поверхности электрода, как промежуточного соединения, не определяет значения потенциала, хотя сама и зависит от потенциала электрода.

Таким образом, в случае адсорбции гидроксила, так же как и в случае адсорбции атома йода, величина адсорбции может линейно зависеть от потенциала и в то же время линейно зависеть от концентрации иона гидроксила в растворе. При этом адсорбированные частицы вещества на поверхности оказываются термодинамически равноценными, независимо от степени заполнения поверхности.

Как выше было сказано, механизм процесса ионизации водорода определяется не столько природой материала электрода, сколько свойствами окислов, образующихся на его поверхности.

Если окислы адсорбционного характера на серебре обусловливают ионизацию водорода через восстановление радикалов гидроксила, то на серебре, покрытом толстым слоем Ag_2O, водород ионизируется, повидимому, непосредственной передачей электронов от водорода к аноду. Предельная плотность тока ионизации водорода на окиси серебра в несколько раз больше, чем на чистом серебре. Зависимость между потенциалом и плотностью тока на окиси серебра является промежуточной между логарифмической и линейной. Строго логарифмическая зависимость наблюдается при высоких давлениях водорода (500 *атм*).

Значительный интерес представляют результаты опытов на железе. Нами было найдено, что анодный процесс на этом металле идет в две

стадии. Судя по зависимости величины предельной плотности тока в обеи стадиях от давления водорода над раствором, можно считать, что об стадии связаны с процессом окисления водорода. Как нам представляет ся, первой и второй ступенью анодного процесса на железе будет окисле ние водорода путем химического взаимодействия с радикалом гидрок сила, протекающее, однако, на различных окислах железа. При это перенапряжение окисления водорода на них различно.

Величина потенциала, при котором протекает вторая стадия, близк к значению потенциала анодного процесса $2Fe + 8OH' \rightarrow Fe_2O^2{}_4{}^- +$ $+ 4H_2O + 6e$, обнаруженного В. В. Лосевым и Б. Н. Кабановым [22 на железном электроде в горячем концентрированном растворе щелочи Таким образом не исключена возможность того, что окисление водород во второй стадии идет на трехвалентном окисле железа со значительны перенапряжением.

Небольшие примеси других элементов в железном аноде мало влияю на процесс ионизации водорода. В этом можно убедиться, сравнив поляризационные кривые для анодов из чистого железа и из «армко».

Опыты ионизации водорода на кобальте, т. е. на металле близком по своему поведению к железу, проводились в узких пределах потенциалов и давлений водорода. Однако можно сказать, что процесс ионизации идет с большим перенапряжением и с малыми значениями предельного тока.

Вероятнее всего, что ионизация водорода на кобальте происходи также через химическое взаимодействие водорода с адсорбционными окислами, в виде радикалов гидроксила. После окисления водорода начинается образование $Co(OH)_2$, идущее при значении потенциала 0,15 V. В присутствии водорода под давлением 50 *атм* найденный потенциал выделения гидроокиси кобальта положительнее равновесного потенциала. Перенапряжение образования $Co(OH)_2$ увеличивается с уменьшением давления.

Не исключена возможность, как предположил А. М. Муртазаев [23], что окисление водорода идет одновременно с окислением кобальта до гидроокиси.

Выводы

1. Освоена методика исследования электродных реакций под давлением до 500 *атм*.

2. Исследовано анодное окисление водорода под давлением на платине, золоте, окиси серебра, железе и кобальте в щелочных растворах, а также на платине и золоте в кислых растворах.

3. Показано сильное влияние степени окисления электрода на характер протекания процесса.

4. Наблюдавшаяся в ряде случаев линейная зависимость между потенциалом и плотностью тока окисления водорода объяснена образованием на электроде адсорбционных окислов и их взаимодействием с водородом.

5. Рассмотрена зависимость между адсорбцией поверхностного окисла и потенциалом электрода и высказаны предположения о характере этой зависимости.

Институт азотной промышленности

Поступила 7.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Красильщиков и Л. М. Волчкова, Тр. Гос. н.-и. и проектн ин-та азотн. пром-сти, Госхимиздат, 5, 343, 1956.
2. Т. И. Борисова и В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 27, 1195, 1953.
3. Л. М. Елина, Т. И. Борисова и Ц. И. Залкинд, Ж. физ. химии, 28, 785, 1954.

4. Н. Б. Рабинович и В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, **30**, 314, 1956; В. И. Гинзбург и В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, **24**, 366, 1950.
5. К. И. Розенталь и В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, **27**, 1163, 1953.
6. Т. Н. Белина и А. И. Красильщиков, Ж. физ. химии, **28**, 1748, 1954; Тр. Гос. н-и и проектн. ин-та азотн. пром-сти, Госхимиздат, 3, 173, 17., 1954; 5, 356, 1956.
7. М. Л. Рутковский, В. Д. Плясунов и А. И. Красильщиков, Тр. Гос. н-и и проектн. ин-та азотн. пром-сти, Госхимиздат, 4, 201, 1954.
8. O. Sackur, Z. phys. Chem., **54**, 641, 1906.
9. L. P. Hammet, J. Amer. Chem. Soc., **46**, 7, 1924.
10. M. Volmer und M. Talinger, Z. phys. Chem., A, **150**, 401, 1930.
11. M. Volmer und H. Wick, Z. phys. Chem., A, **172**, 429, 1935.
12. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, **13**, 913, 1939.
13. M. Breiter, C. A. Knorr, R. Meggle, Elektrochem., **59**, 153, 1955; **58**, 493, 1954.
14. А. Н. Фрумкин и Э. А. Айказян, Докл. АН СССР, **100**, 315, 1955; Э. А. Айказян и А. И. Федорова, Докл. АН СССР, **86**, 1137, 1952.
15. В. А. Ройтер и Е. С. Полуян, Ж. физ. химии, **10**, 774, 1936.
16. А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 773, 1936; Acta phys. chim. URSS, **3**, 791, 1935.
17. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, **15**, 296, 1941.
18. М. И. Темкин, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд-во АН СССР, 1956, стр. 484.
19. Л. А. Медведева, Диссертация, Физико-химический ин-т им. Л. Я. Карпова, 1956.
20. В. Г. Левич, Введение в статистическую физику, ГИТТЛ, 1950.
21. Е. А. Гуггенгейм, Современная термодинамика, ГНТИХЛ, 1941.
22. В. В. Лосев и Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, **28**, 824, 1954; **28**, 914, 1954.
23. А. М. Муртазаев, Ж. физ. химии, **27**, 1375, 1953.

THE ANODIC OXIDATION OF HYDROGEN UNDER PRESSURES UP TO 500 *atm*

Z. V. Nikolaeva* and *A. I. Krasil'shchikov

Summary

The anodic oxidation of hydrogen under pressure up to 500 *atm.* has been studied in NaOH solutions with electrodes of platinum, gold, silver oxide, iron and cobalt and in H_2SO_4 solutions with electrodes of platinum and gold.

It was found that the character of the process depends to a considerable extent on the degree of oxidation of the electrodic material. A linear dependence was observed in a number of cases between the potential and the current density of the hydrogen oxidation, which was explained by the formation of adsorption oxides on the electrode and their interaction with hydrogen. The dependence has been examined between the adsorption of surface oxides and the electrode potential.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 №

КИНЕТИКА АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПЛАТИНЕ В БОРАТНО-КАРБОНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Н. Е. Хомутов и М. Ф. Сорокина

В настоящее время необходимо создание количественной теории электролитического получения перборатов. Успешное решение этой задачи возможно при наличии экспериментальных данных по кинетике анодных процессов, сопровождающих их образование. Хотя изучению электрохимического синтеза перборатов посвящен ряд работ [1—6], в литературе отсутствуют систематические данные по кинетике электрохимического получения перборатов.

В связи с этих нами предпринято изучение электродных процессов, преимущественно кинетики электроокисления боратных растворов на платиновом аноде.

Экспериментальная часть

М е т о д и к а. Наблюдения за течением электродных процессов осуществляли методом поляризационных кривых и определением содержания пербората в растворе (по количеству содержащегося активного кислорода, определяемого перманганатометрически). В качестве электролитической ячейки применяли стеклянную U-образную трубку. В средней части анодного колена U-образной трубки имелось отверстие для ввода электролитического ключа, который через промежуточный сосуд соединял анод с электродом сравнения — насыщенным каломельным полуэлементом. В качестве анода применяли спиральный платиновый электрод, общей поверхностью 1,81 *см*². В другое колено U-образной трубки вставляли пористый керамиковый цилиндр, служивший катодным пространством. Внутрь цилиндра вставлялся катод — никелевая или платиновая проволока.

Для проведения опытов готовили растворы с применением реактивов: буры марки ч. д. а., безводных карбонатов натрия, калия и лития марки х. ч. и бикарбоната натрия марки х. ч. Измерения потенциалов анода проводили при помощи потенциометра П-4. Для измерения силы тока, проходящего через электролизер, применяли микроамперметр марки μА-750/5 и двухпредельный миллиамперметр на 100 mA. Производили поляризационные измерения двух типов:

1) При постоянном токе проводили длительный электролиз, сопровождаемый непрерывными измерениями анодных потенциалов;

2) постепенно повышали силу тока, и при каждой определенной величине силы тока измеряли потенциал анода.

В л и я н и е с о с т а в а р а с т в о р а н а в ы х о д п е р б о р а т а. Мы исследовали влияние состава раствора на выход по току пербората, количество которого определяли перманганатометрически по содержанию активного кислорода в растворе. Электролизы в этом случае проводили при постоянной плотности тока, равной 55,0 А/*дм*² (табл. 1) и 41,4 *А*/*дм*² (табл. 2). В этих опытах одновременно исследовали влияние продолжительности электролиза на выход по току активного кислорода. Все опыты проводили при температуре электролита 14—16°.

В табл. 1 приведены результаты изучения влияния на выход по току активного кислорода концентрации буры и количества пропущенного электричества, определяемого продолжительностью электролиза при постоянной силе тока. В этих опытах концентрацию соды поддерживали постоянной и равной 120 *г/л*.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что увеличение содержания буры при постоянной концентрации соды в растворе приводит к увеличению выхода активного кислорода по току.

Таблица 1

Электролит		Количество амперчасов	Количество образовавшегося активного кислорода в растворе, *г-экв*	Выход по току, %
бура, *г/л*	сода, *г/л*			
15	120	0,500	0,0065	35,0
15	120	1,00	0,013	35,0
15	120	2,00	0,0180	35,5
15	120	2,50	0,0250	26,8
15	120	3,00	0,0325	28,0
30	120	0,500	0,0088	47,0
30	120	1,00	0,0175	46,8
30	120	1,50	0,026	45,5
30	120	2,50	0,039	41,5
30	120	3,50	0,047	36,0
45	120	0,27	0,0057	67,0
45	120	0,63	0,0158	67,0
45	120	0,808	0,0331	66,5
45	120	1,08	0,0227	52,0
45	120	1,35	0,0270	53,0
45	120	3,00	0,0650	58,0

Таблица 2

Состав электролита			Количество амперчасов	Количество образовавшегося активного кислорода в растворе, *г-экв*	Выход по току, %
бура, *г/л*	сода, *г/л*	поташ, *г/л*			
30	120	—	3,05	0,0415	36,5
30	60	—	1,995	0, 021	28,1
30	30	—	1,06	0,0106	26,8
30	—	60	0,687	0,0068	25,5
30	—	140	1,435	0, 015	28,1
30	—	120	0,87	0,0088	27,3
Бура 30 *г* + бикарбонат натрия 9,07 *г/л*	—	—	0,572	0,0032	15,0

В табл. 2 приведены опытные данные, полученные при изучении влияния концентрации карбонатов (соды и поташа) на выход по току пербората. При этом каждый раз применяли растворы с одинаковым содержанием буры 30 *г/л*.

Опытные данные, приведенные в табл. 2, показывают, что при одинаковой концентрации буры выход по току активного кислорода выше в растворах, более богатых карбонатом. Данные табл. 2 также указывают на то, что природа катиона, который вводили в раствор вместе с карбонатом, оказывает влияние на выход по току активного кислорода. При проведении электролиза с растворами, содержащими соду, выход активного кислорода выше, чем при применении растворов, содержащих поташ в аналогичных условиях. Обращает на себя внимание факт, что замена карбоната на бикарбонат резко снижает содержание активного кислорода в растворе при электролизе.

Изменение потенциала анода во времени. Величина анодного потенциала—важная характеристика электродного процесса. Для многих электродных процессов после того, как установлена определенная сила тока, быстро устанавливается совершенно определенная величина электродного потенциала. Нередко наблюдаются и такие случаи, когда после включения определенной величины силы тока потенциал изменяется в течение некоторого промежутка времени, вплоть до установления стационарного значения. Кривые изменения потенциала

электрода во времени при постоянной силе тока могут быть полезным при обсуждении механизма процессов и уже использовались для это цели. Нами получены кривые потенциал анода — время при различны силах тока и для разных составов раствора. Примеры кривых потенциа анода — время, прошедшее после включения определенной силы тока приведены на рис. 1. Потенциал анода измеряли против насыщенног каломельного электрода. На этом рисунке приведены кривые для рас творов двух типов: один содержит бур и соду, а другой — буру, соду и би карбонат натрия.

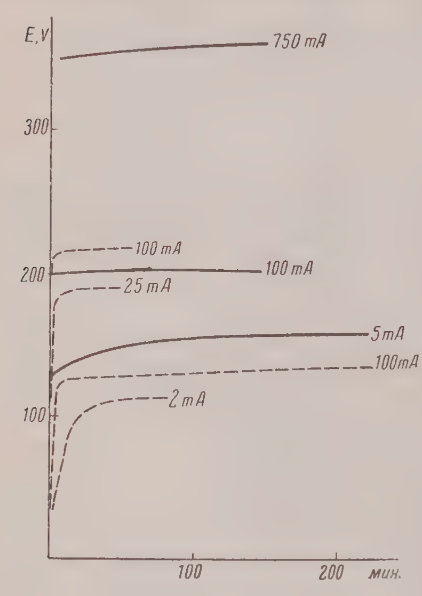


Рис. 1. *1* — Бура 0,079 *моль/л* + сода 1,13 *моль/л*; *2* — Бура 0,08 *моль/л* + + сода 0,058 *моль/л* + бикарбонат натрия 0,5 *моль/л*

Из рассмотрения кривых, приведен ных на рис. 1, видно, что при высоки силах тока потенциал анода устанав ливается быстро после включения ток и затем держится на постоянном уров не. При малых токах, составляющих несколько микроамперов, потенциал анода во времени возрастает, изменяясь при этом на весьма значительную величину и только после достижения величины 1,1—1,2 V устанавливается на определенном уровне и при дальнейшем электролизе не изменяется.

П о л я р и з а ц и о н н ы е к р и в ы е. Мы получили поляризационные кривые в различных экспериментальных условиях, отличающихся, главным образом, составом электролита. Изучали влияние концентрации отдельных компонентов в смеси, составляющих обратный электролит, а именно буры, соды, бикарбоната натрия, а также влияние природы катиона, входящего в состав электролита, на течение электродных процессов. Поляризационные кривые для различных составов электролита приведены на рис. 2—6.

Данные, приведенные на рис. 2—4, показывают, что скорость электродного процесса возрастает с возрастанием концентрации карбонатов в растворе при постоянной концентрации буры и с увеличением содержания буры при постоянной концентрации карбоната. В растворах чистой буры при одинаковых потенциалах сила тока значительно меньше, чем в смешанных растворах.

На рис. 7 изображены зависимости силы тока от концентрации буры при постоянной концентрации соды для различных значений потенциалов анода. Эти зависимости не линейны. Зависимости силы тока от концентрации соды в смешанных растворах также не линейны.

На рис. 8 приведены зависимости силы тока от концентрации буры для различных потенциалов анода. Как видно из рассмотрения рис. 8, в растворах чистой буры наблюдается линейная зависимость силы тока от концентрации. В растворах чистой соды зависимость силы тока от концентрации также линейна.

На рис. 5 приведены поляризационные кривые, полученные в растворах смеси буры и одного из карбонатов калия, натрия или лития. При определенном потенциале анода наибольшая скорость процессов наблюдается в смесях буры с карбонатом калия и наименьшая с карбонатом лития.

Представляется интересным использовать данные для выяснения природы той электрохимической реакции, которая определяет наблюдаемую

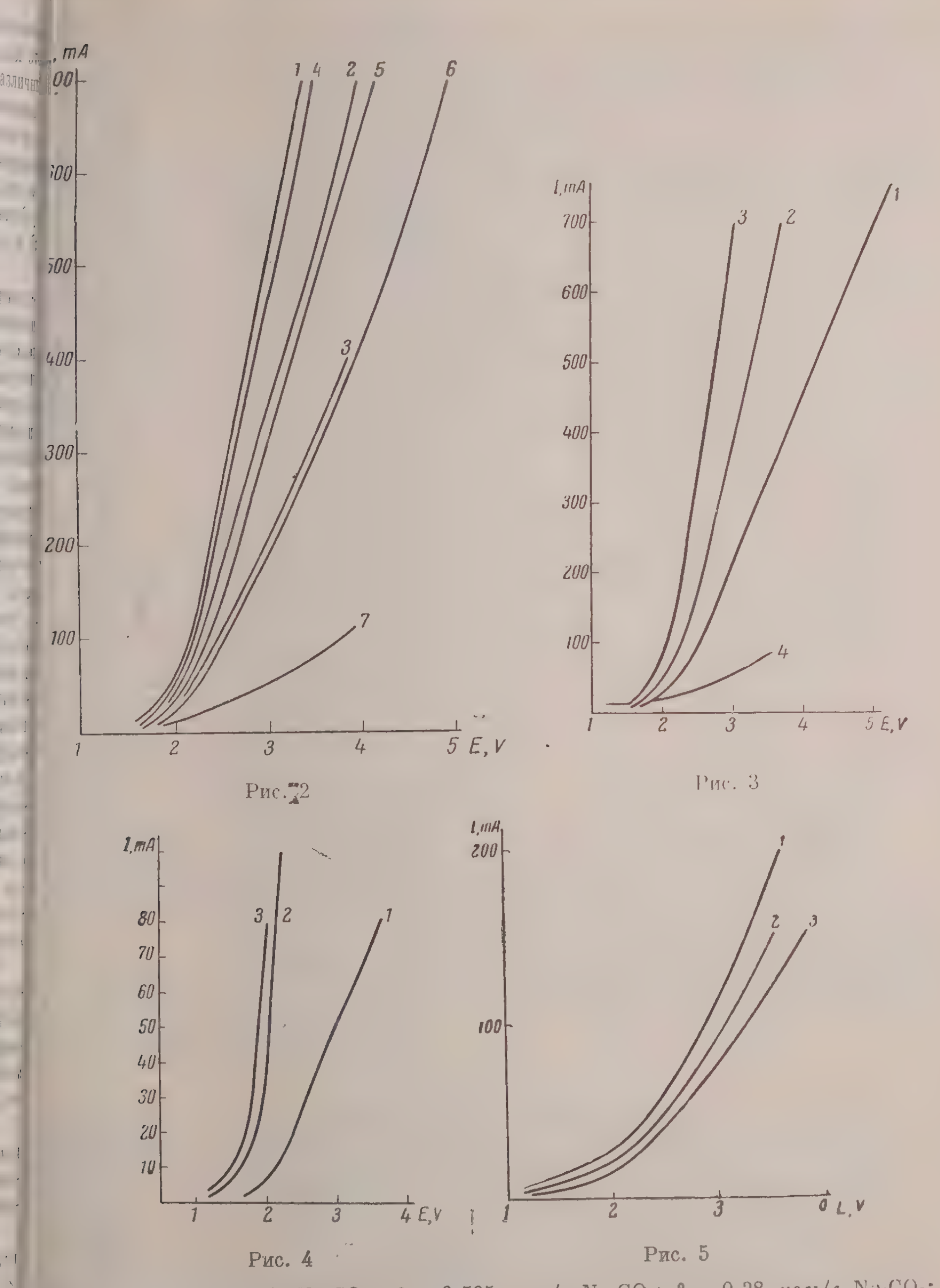


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 4

Рис. 5

Рис. 2. *1* — 1,13 *моль/л* Na_2CO_3; *2* — 0,565 *моль/л* Na_2CO_3; *3* — 0,28 *моль/л* Na_2CO_3; *4*—1,13 *моль/л* Na_2CO_3 + 0,079 *моль/л* $Na_2B_4O_7$; *5* —0,565 *моль/м* Na_2CO_3+ 0,079 *моль/л* $Na_2B_4O_7$; *6* — 0,28 *моль/л* Na_2CO_3+ 0,079 *моль/л* $Na_2B_4O_7$; *7*—0,079 *моль/л* $Na_2B_4O_7$

Рис. 3. *1*—0,217 *моль/л* K_2CO_3 + 0,079 *моль/л* $Na_2B_4O_7$; *2* —0,434 *моль/л* K_2CO_3+ +0,079 *моль/л* $Na_2B_4O_7$; *3*—0,858 *моль/л* K_2CO_3+0,079 *моль/л* $Na_2B_4O_7$; *4*—0,079 $Na_2B_4O_7$

Рис. 4. *1*—0,039 *моль/л* $Na_2B_4O_7$+ 1,13 *моль/л* Na_2CO_3; *2*—0,078 *моль/л* $Na_2B_4O_7$+ +1,13 *моль/л* Na_2CO_3; *3*—0,12 *моль/л* + 1,13 *моль/л* Na_2CO_3

Рис. 5. *1*—0,108 *моль/л* K_2CO_3+ 0,079 *моль/л* $Na_2B_4O_7$; *2*—0,108 *моль/л* Na_2CO_3+ +0,079 *моль/л* $Na_2B_4O_7$; *3*—1,108 Li_2CO_3+ 0,079 *моль/л* $Na_2B_4O_7$

кинетику анодных процессов в боратно-карбонатных растворах. Прежд всего необходимо отметить, что в рамках теорий, допускающих образо вание пербората в результате вторичных реакций, невозможно понят сложный характер влияния состава электролита на кинетику анодны процессов. К числу этих теорий отн сятся теории Танатара [1], Ферстер [6], Арндта [4, 7].

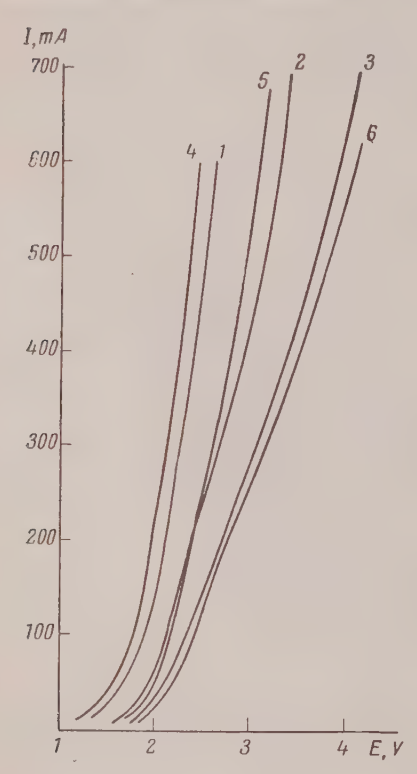


Рис. 6. *1*—1,08 *моль/л* NaOH + +0,079 *моль/л* $Na_2B_4O_7$; *2*—1,08 *моль/л* Na_2CO_3 + 0,079 *моль/л* $Na_2B_4O_7$; *3*—1,08 *моль/л* $NaHCO_3$ + 0,079 *моль/л* $Na_2B_4O_7$; *4*—1,08 *моль/л* NaOH; *5*—1,08 *моль/л* Na_2CO_3; *6*—1,08 *моль/л* $NaHCO_3$

Полученные опытные данные, п видимому, согласуются с предполож нием, что образование пербората я ляется первичной электродной реакци ей, которая определяет суммарную к нетику процессов анодного получени перборатов. В боратно-карбонатны растворах, содержащих ионы CO_3^{2-} HCO_3^-, OH^-, $B_4O_7^{2-}$, BO_2^-, можно бы ло бы предполагать, что наряду с бо росодержащими ионами могут проте кать параллельные реакции разряд ионов CO_3^{2-}, HCO_3^-, OH^-. Однако вы ход по току активного кислорода в на чале реакции очень высок. Это свиде тельствует о том, что образование пер бората на электроде, вероятно, являет ся основной реакцией. Падение выход во времени, по-видимому, обусловлен термическим распадом перботара в рас творе и на поверхности электрода.

В растворах буры, как известно возможно существование следующи борсодержащих ионов: $B_4O_7^{2-}$, BO_3^{3-} BO_2^-. Два последних иона образуются з счет первого в соответствии с реак циями:

$$B_4O_7^{2-} + 10OH^- \rightleftarrows 5H_2O + 4BO_3^{3-},$$

$$B_4O_7^{2-} + 2OH^- \rightleftarrows H_2O + 4BO_2^-.$$

Наши и литературные опытные данные показывают, что в раствора чистой буры, где равновесие сдвинуто влево, образование пербората н наблюдается. В растворах, содержащих соду или щелочь, где равновеси сдвинуто вправо, наблюдается образование пербората. Этот факт позволяет предполагать, что перборат образуется в результате разряда одного из ионов BO_3^{3-} или BO_2^-, но не иона $B_4O_7^{2-}$. Для точного выяснения вопроса о том, разряд какого из этих ионов определяет кинетику электролитического образования пербората, нами сопоставлены с опытными данными следствия, вытекающие из двух разных допущений. Если перборат образуется за счет разряда ионов BO_2^-, то сила тока при определенной температуре и определенном потенциале анода должна определяться соотношением

$$I = k' [BO_2^-]. \quad (1)$$

Так как в присутствии карбонатов в растворе имеют место гидролити-

ские реакции

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

$$B_4O_7^{2-} + 2OH^- \rightleftarrows H_2O + 4BO_2^-,$$

концентрация ионов BO_2^- будет зависеть от концентрации буры и карбоната в растворе в соответствии со следующим уравнением, характеризующим гидролитическое равновесие:

$$K_1 = \frac{[BO_2^-]^4\,[HCO_3^-]^2}{[B_4O_7^{2-}]\,[CO_3^{2-}]^2\,[H_2O]}, \qquad (2)$$

где K_1 — константа равновесия реакции

$$B_4O_7^{2-} + 2CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows 4BO_2^- + 2HCO_3^-.$$

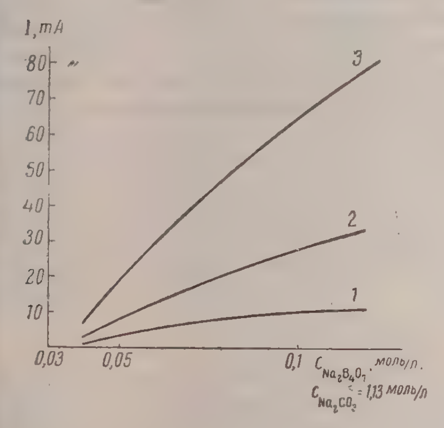


Рис. 7. *1*—1,5; *2*—1,8; *3*—2,0 V

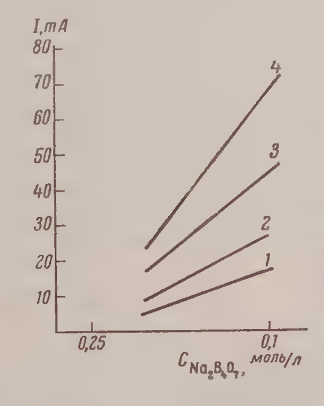


Рис. 8. *1*—1,75; *2*—2,0; *3*—2,5; *4*—2,9 V

Если начальные концентрации буры, карбоната и бикарбоната обозначим соответственно через a, b, c, концентрацию $[BO_2^-]$ в состоянии равновесия через x, то получим

$$K_1 = \frac{x^4\left[c + \frac{x}{2}\right]^2}{\left[a - \frac{x}{4}\right]\left[b - \frac{x}{2}\right]^2 [H_2O]}. \qquad (3)$$

При a, b, $c \gg x$ уравнение (3) может быть упрощено и приведено к виду

$$x = \sqrt[4]{K_1}\,\frac{a^{1/4}b^{1/2}}{c^{1/2}}\,[H_2O]^{1/4}. \qquad (4)$$

Комбинируем уравнение (4) с уравнением (1), получаем

$$I = k'\sqrt[4]{K_1}\,\frac{a^{1/4}b^{1/2}\,[H_2O]^{1/4}}{c^{1/2}} = ka^{1/4}b^{1/2}\,[H_2O]^{1/4}/c^{1/2}, \qquad (5)$$

где $k = k'\sqrt[4]{k}$.

Если же допустить, что кинетика образования пербората определяется разрядом ионов BO_3^{3-} в соответствии с реакцией $BO_3^{3-} \rightarrow BO_3 + 3e$, то в

этом случае аналогичным путем мы придем к следующему выражени для силы тока

$$I = ka^{1/4} b^{5/2} [H_2O]^{5/4} / c^{5/2}. \quad (6$$

Уравнение (6) получено при предположении о наличии следующег гидролитического равновесия, ведущего к образованию ионов BO_3^{-3}:

$$B_4O_7^{2-} + 10CO_3^{2-} + 5H_2O = 4BO_3^{3-} + 10HCO_3^-.$$

Из уравнений (5) и (6) вытекает ряд следствий, которые могут быт сопоставлены с опытными данными:

1. При постоянных величинах $b\,[H_2O]$ и c сила тока должна быт пропорциональна начальной концентрации буры в степени $^1/_4$. Это вывод следует как из уравнения (5), та и из уравнения (6). На рис. 9 сила ток изображена как функция $a^{1/4}$ при посто янной концентрации соды и при разны потенциалах анода. При этом использо ваны данные, приведенные на рис. 5. За

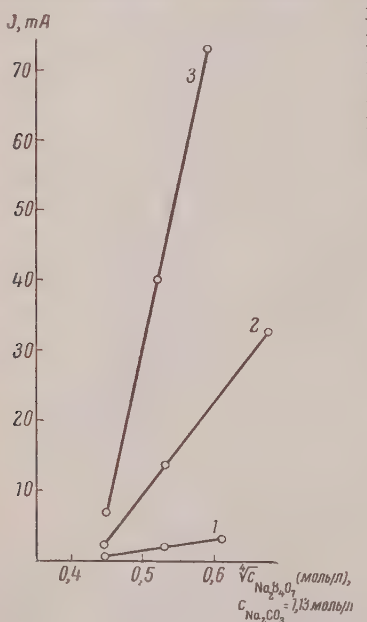


Рис. 9. *1*—1,5; *2*—1,7; *3*—2,0 V

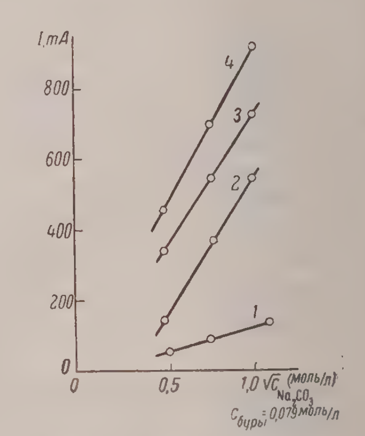


Рис. 10. *1*—2,5; *2*—3,0: *3*—4,0; *4*—4,5 V

висимости $i - a^{1/4}$ для значительного диапазона потенциалов линейны находятся в согласии с уравнениями (5) и (6).

2. При постоянстве a, $[H_2O]$ и c в соответствии с уравнением (5) сила тока должна быть пропорциональна величине $b^{1/2}$, а в соответствии с урав нением (6) сила тока должна быть пропорциональна величине $b^{5/2}$.

На рис. 10 приведены зависимости $i - b^{1/2}$, построенные по тем ж данным, что и кривые рис. 2. Зависимости $i - b^{1/2}$ линейны. Следовательно факт линейности соотношений $i - b^{1/2}$ находится в согласии со следствие уравнения (5) и не согласуется со следствием уравнения (6).

3. При постоянных a, b и c из уравнений (5) и (6) следует, что сила то ка должна зависеть от концентрации свободной воды в растворе (величина должна быть пропорциональна величине $[H_2O]^{1/4}$ по уравнению (5) величине $[H_2O]^{5/4}$ по уравнению (6). Хотя это следствие не может быт количественно проверено по нашим данным, но качественно оно согла суется с полученными результатами. Косвенное подтверждение сущест

зания зависимости кинетики анодных процессов в боратно-карбонатных створах от концентрации свободной воды можно видеть во влиянии ироды катионов, вводимых с карбонатом в раствор, на течение электдных процессов. Нами установлено, что при определенном потенциале ода сила тока и выход по току активного кислорода зависят от природы тиона, вводимого с карбонатом в растворе. Так в растворах одинаковых нцентраций, но содержащих карбонаты разных металлов (K_2CO_3, $_2CO_3$, Li_2CO_3), сила тока убывает в этом ряду от калия к литию (рис. 5). настоящее время известно, что количество гидратносвязанной воды зрастает в этом ряду от K^+ к Li^+, а количество свободной воды в ратном направлении. Следовательно, влияние природы катиона на нетику электроокисления боратно-карбонатных растворов может рассатриваться как результат различной их степени гидратации.

4. Из уравнений (5) и (6) следует вывод, что при постоянных a, b $[_2O]$ сила тока должна зависеть от концентрации бикарбоната, а именно ратно пропорциональна соответственно величинам $c^{1/2}$ или $c^{5/2}$. Нами ставились опыты по изучению кинетики в растворах, содержащих разчные начальные концентрации бикарбонатов. Однако полученные нные не находятся в противоречии с этим выводом и качественно подерждают влияние ионов бикарбоната на процесс образования пербората. Нами установлено (см. табл. 2), что в растворах бикарбоната натрия отсутствие соды) выходы по току активного кислорода очень малы.

Таким образом, совокупность полученных нами опытных данных гласуется с уравнением (5) и тем самым подтверждает правильность едположения, что наиболее медленной стадией анодных процессов боратно-карбонатных растворах является стадия разряда иона BO_2^-, разующегося в соответствии с реакцией

$$B_4O_7^{2-} + 2CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows 4BO_2^- + 2HCO_3^-.$$

Возникающие в результате разряда ионов BO_2^- радикалы BO_2 могут ступать во вторичные реакции, ведущие к образованию пербората. днако течение вторичных реакций в настоящей работе не выяснилось.

Следует заметить, что электроокисление боратно-карбонатных смесей опровождается весьма большими поляризациями, величины которых льно зависят от состава раствора и от других экспериментальных словий.

Выводы

1. Изучено влияние состава боратно-карбонатных растворов на киетику анодных процессов при электролитическом образовании пербоатов на платине.

2. Опытные данные согласуются с предположением, что элементарым актом, определяющим скорость анодных процессов в растворах смеей буры и карбонатов, является реакция разряда ионов метабората $BO_2^- \rightarrow BO_2 + e$. Ионы метабората возникают в растворе за счет реакций гидолитического разложения ионов $B_4O_7^{2-}$ в соответствии с реакцией

$$B_4O_7^{2-} + 2CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows 4BO_2^- + 2HCO_3^-.$$

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
11.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Tanatar, Ber. d. chem. Ges., 43, 127, 1910; Z. phys. Chem., 26, 132, 1898.
2. W. G. Polack, Z. Elektrochem., 29, 162, 1899; 21, 253, 1915.
3. K. Arndt, Z. Elektrochem., 22, 63, 1916.
4. K. Arndt, F. Hantge, Z. Elektrochem., 28, 263, 1922.
5. C. Haissinsky, Disc. Faraday Soc., I, 1947.
6. F. Foerster, Z. angew. Chem., 34, 354, 1921.
7. В. Г. Хомяков, В. П. Машовец, Л. Л. Кузьмин, Технология электрохимических производств, М.— Л., 1949.

THE KINETICS OF THE ELECTROOXIDATION OF BORATE-CARBONATE SOLUTIONS ON PLATINUM

N. E. Khomutov* and *M. F. Sorokina

Summary

The course of anodic processes on platinum has been studied in aqueous solutio of sodium, potassium and lithium borates and carbonates. The yield of active oxygen h been measured and the relationship between anodic potential and duration of the ele trolysis (for different current densities) as well as the polarization curves have been dete mined for various compositions of the electrolyte.

The current efficiency with respect to the active oxygen and the rate of the anod processes increase with the borate and carbonate concentrations of the solution and depe on the nature of the cations.

The experimental facts have been explained on the assumption that the limiting sta of anodic processes is the oxidation of metaborate. The metaborate concentration in t solution is determined by the hydrolytic reaction

$$B_4O_7^{2-} + 2CO_3^{2-} + H_2O = 4BO_2^- + 2HCO_3^-.$$

The effect of the electrolyte composition on the kinetics of anodic processes is i quantitative agreement with this interpretation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXII 1958 № 7

ПРИМЕНЕНИЕ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА К ИЗУЧЕНИЮ КИНЕТИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРОХИМИИ

Я. Коутецкий и В. Г. Левич

Развитие кинетики электрохимических реакций и реакций в раство-.х вообще в последние годы ознаменовалось началом систематического учения таких электродных реакций, протекание которых тесно свя-но с сопутствующими химическими реакциями в объеме раствора. оследние принято разделять на два класса.

Первый из них — так называемые кинетические реакции. Кинетиче-ими реакциями принято именовать такие процессы, при которых электрод-ая реакция частично поддерживается за счет продуктов объемной хи-ической реакции в растворе. Один из продуктов последней диффундирует электроду и вступает на нем в электродную реакцию.

Принципиальная схема подобного процесса может быть записана виде

объем	электрод
$n\mathrm{A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} m\mathrm{B}$	$\mathrm{B} \rightarrow \mathrm{C}$

е A, B и C — символы веществ, входящих в реакции в соответствующих техиометрических соотношениях, определяемых коэффициентами n и m.

Вещество B восстанавливается на электроде, вещество A на электроде ри данном потенциале не восстанавливается; k_1 и k_2 — константы ско-ости реакции.

К классу каталитических реакций принято относить реакции, при оторых вещество, участвующее в электродной реакции, частично реге-ерируется в результате объемной реакции, в которую вступают продук-ы электронной реакции.

Принципиальную схему таких реакций можно представить в виде

объем	электрод
$n\mathrm{A} + m\mathrm{B} \rightarrow \mathrm{C}$	$\mathrm{C} \rightarrow l\mathrm{A}$

Вещество C в результате электродной реакции превращается в ещество A. Последнее переходит в объем раствора и, реагируя там с ве-ществом B, регенерируется в вещество C.

Результирующая скорость процесса восстановления вещества C опре-еляется диффузией соответствующих реагентов и скоростью реакции кисления вещества A веществом B.

Систематическое изучение кинетических и каталитических процессов проводилось до настоящего времени при помощи капельного ртутного электрода [1], для которого была развита количественная теория [2].

Однако имеются основания считать, что вращающийся дисковый электрод имеет некоторые преимущества перед капельным электродом как прибор для изучения кинетических и каталитических токов.

Именно, в отличие от капельного электрода процессы на вращающемся диске происходят при стационарном режиме. Последнее обстоятельство

позволяет получать расчетные формулы для сравнительно сложных сл чаев реакций. Наличие подобных формул является необходимой пре посылкой для изучения интересующей обычно скорости химически реакций.

Кроме того, в случае дискового электрода, помимо свойств раствор возможно варьировать угловую скорость вращения в широких предела

При использовании капельного электрода можно изменять толь pH и состав раствора.

Вместе с тем изучение стационарных процессов проще и с экспер ментальной стороны.

Мы не ставим себе целью охватить все разнообразия различных кин тических и каталитических процессов. На нескольких примерах м поясним характерную методику решения задач, возникающих при из чении кинетических и каталитических процессов.

В качестве первого примера [3] рассмотрим кинетический процес имеющий квазимономолекулярный характер и идущий по схеме

объем	электрод
$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$	$A \rightleftarrows C$

Реакция имеет квазимономолекулярный характер в том смысле, чт константы скорости реакции $A \rightleftarrows B$ могут при этом зависеть от концентра ции какого-либо из веществ D, имеющихся в растворе:

$$k_2 = k_2 [D].$$

В дальнейшем введем обозначения

$$k_2 = \rho, \qquad k_1 = \rho\sigma, \qquad \text{где } \sigma = k_1/k_2 [D].$$

Если $c_1^{(0)}$ и $c_2^{(0)}$ —концентрации веществ А и В соответственно в объем раствора вдали от электрода, то условие равновесия запишется в вид

$$c_2^{(0)} - \sigma c_1^{(0)} = 0. \qquad (1$$

При этом общая концентрация раствора имеет заданное значение

$$c_1^{(0)} + c_2^{(0)} = c_0. \qquad (2$$

Рассмотрим теперь уравнения для распределения концентрации вбли зи поверхности реакции, которой служит плоскость вращающегося диска $z=0$.

Здесь происходит конвективный перенос частиц и одновременно объ емная химическая реакция, в ходе которой исчезают и появляются мо лекулы веществ А и В.

В отличие от объема раствора, вблизи поверхности реакции равнове сие будет нарушено, так как на самой поверхности вещество А исчезае в результате электродной реакции.

Мощность объемных источников вещества А и В может быть написан в виде:

$$Q_1 = \rho c_2 - \sigma\rho c_1;$$
$$Q_2 = -\rho c_2 - \sigma\rho c_1,$$

где ρc_2— число молекул В, исчезающих (равное числу молекул А, возни кающих) в данном месте раствора, отнесенное к 1 $см^3$ в 1 сек.; $\rho\sigma c_1$—имее аналогичный смысл.

Уравнения конвективной диффузии при наличии объемных источников могут быть [4] написаны в виде:

$$v\frac{dc_2}{dz} = D\frac{d^2c_2}{dz^2} + \rho(c_2 - \sigma c_1), \quad (3)$$

$$v\frac{dc_2}{dz} = D\frac{d^2c_2}{dz^2} - \rho(c_2 - \sigma c_1), \quad (4)$$

где v — нормальная к поверхности диска компонента скорости жидкости.

При написании (3) и (4) мы использовали специфическую особенность вращающегося диска, поверхность которого является равнодоступной в диффузионном отношении (при условии пренебрежения краевыми эффектами). Концентрации c_1 и c_2 можно считать не зависящими от координат r и φ в цилиндрической системе координат (r, z, φ), зависят только от расстояния до поверхности z.

Кроме того, для упрощения выкладок мы положили коэффициенты диффузии частиц A и B равными друг другу. На практике они часто имеют весьма близкие значения. Случай $D_1 \neq D_2$ не имеет принципиального отличия от рассмотренного ниже, но требует более длинных выкладок*.

Граничными условиями на бесконечности служат соотношения (1) и (2). Сформулируем еще граничные условия на поверхности диска. Мы будем предполагать, что электродная реакция является весьма быстрой, так что концентрация c_1 вещества A у поверхности диска удовлетворяет условию:

$$c_1 = 0 \qquad \text{при} \quad z = 0, \quad (5)$$

т. е. мы ограничимся режимом предельного диффузионного потока.

Вещество B на электроде не исчезает и не появляется. Поэтому его концентрация c_2 удовлетворяет условию:

$$\frac{dc_2}{dz} = 0 \qquad \text{при} \quad z = 0. \quad (6)$$

Можно без труда получить решение системы уравнений при указанных граничных условиях, если объемная химическая реакция является достаточно быстрой. Ниже этому условию будет придан более точный смысл.

Для решения системы удобно ввести новые неизвестные функции:

$$\varphi = \rho(c_2 - \sigma c_1), \quad (7)$$

$$\psi = c_1 + c_2. \quad (8)$$

Складывая (3) и (4), находим, что функция ψ удовлетворяет уравнению:

$$v\frac{d\psi}{dz} = D\frac{d^2\psi}{dz^2}. \quad (9)$$

Умножая (3) на σ и вычитая из (4), находим

$$v\frac{d\varphi}{dz} = D\frac{d^2\varphi}{\partial z^2} - \alpha\varphi, \quad (10)$$

где обозначено

$$\alpha = \rho(1 + \sigma) = k_1\left(1 + \frac{k_1}{k_2}\right). \quad (11)$$

Напишем теперь граничные условия для новых неизвестных функций ψ и φ. Из (2) следует

$$\psi \to c_0 \text{ при } z \to \infty, \quad (12)$$

* Вычисления для случая $D_1 \neq D_2$ были выполнены Р. Р. Догонадзе и печатаются в ДАН СССР.

тогда как (1) дает

$$\varphi \to 0 \text{ при } z = \infty. \qquad (13)$$

На поверхности в силу (5) находим

$$\varphi = \psi \text{ при } z = 0. \qquad (14)$$

Из (6) получаем

$$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=0} = \left(\frac{dc_1}{dz}\right)_{z=0};$$

$$\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)_{z=0} = -\sigma\left(\frac{dc_1}{dz}\right)_{z=0}.$$

Поэтому

$$\left(\frac{d\varphi}{dz}\right) = -\sigma\left(\frac{d\psi}{dz}\right) \quad \text{при } z = 0. \qquad (15)$$

Уравнение (9) совпадает с уравнением конвективной диффузии на вращающийся диск в отсутствие объемной реакции. Его общее решение было получено ранее [4]. Оно имеет вид

$$\psi = a_1 \int_0^z \exp\left\{\int_0^t \frac{v(t')\,dt'}{D}\right\} dt + a_2,$$

где a_1 и a_2 — постоянные.

Учитывая граничное условие и вводя обозначение [4]

$$\delta = \int_0^\infty \exp\left\{\int_0^t \frac{v(t')\,dt'}{D}\right\} dt = 1{,}61\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu}{\omega}},$$

имеем

$$\psi = a_1 \int_0^z \exp\left\{\int_0^t \frac{v(t')\,dt'}{D}\right\} dt + (c_0 - a_1\delta). \qquad (16)$$

Для решения (10) предположим, что скорость объемной химической реакции настолько велика, что всегда имеет место неравенство:

$$v\frac{d\varphi}{dz} \ll \alpha\varphi. \qquad (17)$$

Тогда вместо (10) можем написать $\varphi \approx \varphi_0$, где φ_0 удовлетворяет уравнению без конвективного члена

$$\frac{d^2\varphi_0}{dz^2} - \frac{\alpha}{D}\varphi_0 = 0. \qquad (18)$$

Решение (18) с учетом (13) имеет вид

$$\varphi_0 = a_3 \exp\left\{-\sqrt{\frac{\alpha}{D}}\, z\right\}. \qquad (19)$$

Граничные условия (4) и (15) дают

$$\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)_{z=0} = -\sqrt{\frac{\alpha}{D}}\,\varphi_0 = -\sqrt{\frac{\alpha}{D}}\,\psi;$$

$$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=0} = \frac{1}{\sigma}\sqrt{\frac{\alpha}{D}}\,\psi;$$

откуда

$$a_1 = \frac{c_0}{\left(\frac{\sigma}{\delta}\sqrt{\frac{D}{\alpha}} + 1\right)\delta}$$

и соответственно

$$\varphi_0 = (c_0 - a_1\delta)\exp\left\{-\sqrt{\frac{\alpha}{D}}\,z\right\}, \tag{20}$$

$$\psi = \frac{c_0\left(\frac{1}{\sigma}\sqrt{\frac{\alpha}{D}}\right)}{\left(1+\frac{\delta}{\sigma}\sqrt{\frac{\alpha}{D}}\right)}\int_0^z \exp\left\{\int_0^t \frac{v(t')\,dt'}{D}\right\}dt + (c_0 - a_1\delta). \tag{21}$$

Из формул (20) и (21) без труда можно найти распределения концентраций c_1 и c_2:

$$c_1 = \frac{\rho\psi - \varphi_0}{\alpha};$$

$$c_2 = \frac{\rho\sigma\psi + \varphi_0}{\alpha}.$$

Основной интерес представляет суммарная скорость реакции, выражаемая формулой:

$$j = D\left(\frac{dc_1}{dz}\right)_{z=0} = D\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=0} = D\,a_1 = \frac{Dc_0}{\left(\frac{\sigma}{\delta}\sqrt{\frac{D}{\alpha}}+1\right)\delta} = \frac{j_0}{1+\frac{\sigma}{\delta}\sqrt{\frac{D}{\alpha}}},$$

где j_0 — диффузионный поток на диск, определяемый формулой [4]:

$$j_0 = \frac{Dc_0}{\delta} = \frac{Dc_0}{1{,}61\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}}.$$

Величину $\sqrt{D/\alpha} = \delta_k$ можно по аналогии δ назвать толщиной кинетического слоя [5]. На расстоянии $z \sim \delta_k$ от поверхности реакции $z = 0$ величина φ практически обращается в нуль. Это означает, что вне слоя толщиной δ_k объемная химическая реакция протекает равновесным образом. Только в слое раствора толщиной δ_k на поверхности электрода происходит кинетический (неравновесный) химический процесс.

В случае диска δ_k, как и δ, имеет одно и то же значение по всей поверхности диска. При помощи толщин δ и δ_k можно записать j в виде:

$$j = \frac{j_0}{1+\sigma\frac{\delta_k}{\delta}}.$$

Подставляя значения j_0 и δ, находим

$$j = \frac{Dc_0}{1{,}61\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}\left(1+\frac{\sigma}{1{,}61\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}}\sqrt{\frac{D}{\alpha}}\right)} =$$

$$= \frac{Dc_0}{1{,}61\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}\left[1+\frac{\sigma}{1{,}61}\sqrt{\frac{\omega}{\alpha}\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}}\right]}. \tag{22}$$

Для выяснения конкретного значения условия (17) следует вычислить поправку к φ следующего приближения.

Полагаем $\varphi \approx \varphi_0 + \varphi_1$, где $\varphi_1 \ll \varphi_0$ и удовлетворяет уравнению:

$$\frac{d^2\varphi_1}{dz^2} - \alpha\varphi_1 = v\frac{d\varphi_0}{dz}. \tag{23}$$

Подставляя значение $v(z)$ у поверхности диска $v(z) = -0{,}51 \frac{\omega^{3/2}}{\nu^{1/2}} z^2$ находим для φ_1 выражение

$$\varphi_1 = -\frac{1}{4} \frac{\omega^{3/2}}{\nu^{1/2}\alpha} a_3 z e^{-\sqrt{\alpha/D}\, z} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\alpha}{D}}\, z + \frac{1}{3}\left(\frac{\alpha}{D}\right) z^2\right].$$

При помощи φ_1 можно получить уточненное выражение для граничного условия на поверхности диска.

Элементарные вычисления приводят к условию

$$\sigma\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=0} = \left(\frac{d\varphi_0}{dz}\right)_{z=0}\left[1 + \frac{1}{8}\sqrt{\frac{\omega^3}{\alpha^3}\frac{D}{\nu}}\right].$$

Из последней формулы мы видим, что найденное выше решение с пренебрежением конвективным членом справедливо, если выполнено неравенство:

$$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{\omega^3}{\alpha^3}\frac{D}{\nu}} \ll 1. \qquad (24)$$

Оно имеет простой смысл; если учесть, что основное изменение функции φ происходит на толщине кинетического слоя δ_k, то неравенство (17) можно представить в виде:

$$\sqrt{\nu\omega}\left(\sqrt{\frac{\omega}{\alpha}}\,\delta_k\right)^2 \frac{\varphi_0}{\delta_k} \ll \alpha\varphi_0$$

или, подставляя значение δ_k, находим

$$\left(\frac{\omega}{\alpha}\right)^{3/2}\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/2} \ll 1,$$

что по порядку величины совпадает с (24).

Неравенство (24) означает, что в случае быстрой химической реакции основное изменение φ происходит на расстоянии от поверхности δ_k, которое мало по сравнению с толщиной диффузионного слоя δ. Поскольку на расстоянии $z < \delta$ конвективный перенос вещества мал, мы могли пренебрегать конвективным членом в левой части уравнения (10).

Следует заметить, что скорость объемных химических реакций обычно велика, так что неравенство (24) выполняется при всех разумных значениях условий скорости диска.

В работе Будевского [6] была рассмотрена аналогичная задача. Им, однако, предполагалось, что жидкость в пределах толщины диффузионного слоя неподвижна.

Рассмотрим теперь другой типичный пример кинетического процесса [7]. Именно, предположим, что объемная реакция определяется схемой:

$$2\mathrm{A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{B},$$

и имеет, таким образом, бимолекулярный характер. В этом случае плотность объемных источников имеет вид

$$Q_1 = k_2 c_2 - k_1 c_1^2,$$

$$Q_2 = \frac{1}{2} k_1 c_1^2 - \frac{1}{2} k_2 c_2.$$

Коэффициент $^1/_2$ означает, что при исчезновении одной молекулы вещества A возникает $^1/_2$ молекулы вещества B.

В этом случае распределение концентраций вещества А и В определяется уравнениями:

$$v\frac{dc_1}{dz} = D\frac{d^2c_1}{dz^2} + k_2c_2 - k_1c_1^2, \tag{25}$$

$$v\frac{dc_2}{dz} = D\frac{d^2c_2}{dz^2} - \frac{1}{2}k_2c_2 + \frac{1}{2}k_1c_1^2. \tag{26}$$

Граничные условия на бесконечности можно записать в виде:

$$k_1(c_1^{(0)})^2 - k_2c_2^{(0)} \text{ при } z\to\infty. \tag{27}$$

Последнее равенство выражает, очевидно, условие равновесия. Мы будем читать, что константа скорости реакции $B\to 2A$ велика по сравнению с константой скорости обратной реакции, так что в объеме раствора имеет место неравенство

$$c_2^{(0)} \gg c_1^{(0)}.$$

Тогда граничное условие (2) можно написать в виде

$$c_2^{(0)} \approx c_0 \quad \text{при } z\to\infty. \tag{28}$$

По-прежнему, ограничиваясь случаем весьма быстрой электродной реакции, можно считать граничные условия на поверхности диска имеющими вид (5) и (6).

Для решения системы уравнения (25) и (26) введем новую неизвестную функцию

$$\psi = c_1 + 2c_2.$$

Умножая (26) на два и вычитая (25), находим, что ψ удовлетворяет уравнению (9), решение которого уже известно. Выражая c_2 через ψ и c_1, можем записать (25) в виде

$$v\frac{dc_1}{dz} = D\frac{d^2c_1}{dz^2} + k_2\frac{\psi - c_1}{2} - k_1c_1^2. \tag{29}$$

Полагая, как и в рассмотренном выше примере мономолекулярной реакции, что скорость объемной химической реакции достаточно велика для того, чтобы можно было пренебречь конвективным членом в (29) и переписать его в виде

$$D\frac{d^2c_1}{dz^2} + k_2\frac{\psi - c_1}{2} - k_1c_1^2 = 0. \tag{30}$$

Полагая, что изменение функции ψ происходит на толщине диффузионного слоя δ, а изменение c_1 — в пределах толщины кинетического слоя $\delta_k \ll \delta$, можно получить первый интеграл (30). Именно, наше предположение позволяет в области изменения c_1 считать ψ величиной постоянной. Тогда, умножая (30) на dc_1/dz и интегрируя, находим

$$D\left(\frac{dc_1}{dz}\right)^2 + k_2\psi c_1 - \frac{k_2c_1^2}{2} - \frac{2k_1c_1^3}{3} = \Gamma, \tag{31}$$

где Γ — постоянная интегрирования.

Мы воспользуемся уравнением (31) для формулировки граничного условия для функции ψ.

На поверхности $z = 0$ в силу (5) имеем

$$\left(\frac{dc_1}{dz}\right)_{z=0} = \sqrt{\frac{\Gamma}{D}}.$$

С другой стороны, в силу (6)

$$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=0} = \left(\frac{dc_1}{dz}\right)_{z=0} = \sqrt{\frac{\Gamma}{D}}\,. \tag{32}$$

В том приближении, при котором ψ можно считать мало изменяющимся в слое δ_k, можно связать его с постоянной Γ, рассмотрев уравнение (31) в области значений z, лежащих в пределах $\delta' > y > \delta_k$. При $y > \delta_k$ можно считать, очевидно,

$$\psi \approx 2c_2^0 + c_1^{(0)} \approx 2c_2^0 \gg c_1^{(0)};$$

$$c_1 \approx c_1^{(0)} \approx \sqrt{\frac{k_2c_2}{k_1}} \approx \sqrt{\frac{k_2\psi}{2k_1}} \approx \sqrt{\frac{k_2}{k_1}}\, c_1. \tag{33}$$

$$\frac{dc_1}{dz} = 0.$$

Кроме того, здесь выполнено неравенство

$$\psi c_1^{(0)} \sim c_2 c_1^{(0)} \gg c_1^{(0)}.$$

Поэтому, мы можем опустить в (31) первый и третий члены, переписав его в виде:

$$\frac{k_2\psi}{2}\, c_1^{(0)} - \frac{1}{3}\, k_1\, (c_1^{(0)})^3 = \Gamma.$$

Подставляя для c_1^0 его значение по (33), имеем

$$\frac{1}{3\sqrt{2}} \quad \frac{k_2^{3/2}}{k_1^{1/2}}\, \psi^{3/2} = \Gamma.$$

Последняя формула определяет значение ψ при $z = \delta_k$. Считая, что

$$\psi_{z=\delta_k} \approx \psi_{z=0}$$

и подставляя значение Γ в (32), получаем

$$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=0} = K\psi^{3/4}\,, \tag{34}$$

где

$$K = \left(\frac{k_2^3}{k_1D^2}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt[4]{18}}\,.$$

Граничное условие для ψ вдали от диска в силу (28) имеет простой вид

$$\psi \to 2c_0 \quad \text{при} \quad z \to \infty. \tag{35}$$

Решение уравнения (9) при граничных условиях (5) и (35) идентично с проведенным в [4] решением задачи о смешанной кинетике.

В [4] было показано, что общее решение последней задачи может быть написано в виде (см. выше):

$$\psi = \frac{2c_0 - \psi_{z=0}}{\delta} \int\limits_0^z \exp\left\{\int\limits_0^t \frac{v\,(t')\,dt'}{D}\right\}\, dt + \psi_{z=0}, \tag{36}$$

где $\psi_{z=0}$ удовлетворяет алгебраическому уравнению

$$(\psi_{z=0})^{3/4} + \frac{D}{K\delta}\,(\psi_{z=0}) - \frac{2Dc_0}{K\delta} = 0. \tag{37}$$

ешение последнего уравнения может быть без труда получено графи-ски.

Величина потока на поверхности, определяющего скорость суммарной еакции, равна

$$j = D\,\frac{2c_0 - \psi_{z=0}}{\delta}\,. \tag{38}$$

ыясним еще законность сделанных приближений. Для этого необхо-имо оценить значение толщины кинетического слоя. Точная оценка мо-ет быть получена из решения уравнения (30). Последнее, однако, не меет аналитического решения. Поэтому мы ограничимся лишь самой рубой оценкой. Именно, написав

$$D\,\frac{d^2c_1}{dz^2} \sim \frac{Dc_1^{(0)}}{\delta_k^2}$$

$$D\,\frac{d^2c_1}{dz^2} \sim \frac{Dc_1^{(0)}}{\delta_k^2} \sim k_2\psi \sim k_2c_2^{(0)} \sim k_2c_0,$$

аходим

$$\delta_k \sim \sqrt{\frac{D}{k_1^{1/2}k_2^{1/2}c_0^{1/2}}} \sim \sqrt[4]{\frac{D^2}{k_1k_2c_0}}\,. \tag{39}$$

Условие пренебрежения конвективным членом в уравнении (30) можно представить в виде:

$$v\,(\delta_k)\,\frac{c_1^{(0)}}{\delta_k} \ll k_2\psi \sim k_2c_0$$

или

$$\left(\frac{\omega}{\sqrt{k_1k_2c_0}}\right)^{3/2}\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/2} \ll 1. \tag{40}$$

Условие постоянства ψ на длине δ_k сводится к неравенству

$$\delta_k \ll \delta_0.$$

Подстановка δ_k из (39) и δ показывает, что последнее неравенство тождественно (40). В обоих разобранных примерах мы ограничились рассмотрением наиболее часто встречающегося на практике случая быстрой химической реакции. Обратный случай медленной химической реакции требует решения и помощи рядов, которое имеет громоздкий вид.

В заключение рассмотрим случай [8] каталической реакции, идущей по квазимономолекулярному механизму, который характеризуется схемой:

объем	электрод
$\mathrm{A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{B}$	$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B}.$

При этом

$$k_2 = k_2\,[\mathrm{D}].$$

Уравнения для распределения концентраций совпадают с (3) и (4); совпадают с (1) и (2) также и граничные условия вдали от диска. Однако на поверхности диска граничные условия должны быть сформулированы заново. Если рассмотреть предельный режим быстрой электродной реакции, на поверхности электрода все подходящие частицы A будут

вступать в реакцию, и на диске концентрация c_1 будет удовлетворять уравнению (5).

Второе граничное условие получается из следующего рассуждения: поверхность $z=0$ служит стоком частиц А и источником частиц В. В стационарном состоянии число вступающих в электродную реакцию и исчезающих частиц А должно быть равно числу образующихся частиц В, т. е.

$$D\left(\frac{dc_1}{dz}\right)_{z=0} = -D\left(\frac{dc_2}{dz}\right)_{z=0}. \tag{41}$$

Знак минус показывает, что поток частиц А и В направлен в разные стороны.

Для решения поставленной задачи введем, как и в первом примере, новые неизвестные функции φ и ψ. Считая химическую реакцию быстрой, можем написать для φ формулу (19). Граничные условия для ψ имеют вид:

$$\begin{gathered}\psi=\varphi=\text{const} \quad \text{при } z=0;\\ \left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=0}=\left(\frac{dc_1}{dz}\right)_{z=0}+\left(\frac{dc_2}{dz}\right)_{z=0}=0;\\ \psi\to c_0=\text{const} \quad \text{при } z\to\infty.\end{gathered} \tag{42}$$

Условия (42) показывают, что ψ вместе со своей производной имеет постоянное значение на обоих пределах интегрирования. Это означает, что всюду

$$\psi = c_1 + c_2 = c_0 = \text{const}.$$

Соответственно этому

$$\varphi = c_0 e^{-\sqrt{\alpha/D}z}.$$

Плотность потока на электрод равна

$$j = D\left(\frac{dc_1}{dz}\right)_{z=0} = D\frac{d}{dz}\left(\frac{\psi+\varphi}{1+\sigma}\right) =$$

$$= -\frac{1}{1+\sigma}\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)_{z=0} = \frac{c_0}{1+\sigma}\sqrt{D\alpha} = c_0\sqrt{\frac{k_1k_2D}{k_1+k_2}}. \tag{43}$$

Мы видим из (43), что при сделанных предположениях поток на электрод не зависит от размешивания и определяется исключительно кинетикой объемной реакции и диффузией вещества. Для этого должно выполняться неравенство

$$\delta_k \approx \sqrt{\frac{D}{\alpha}} \ll \delta \sim \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}$$

или

$$\left(\frac{\omega}{\alpha}\right)^{3/2}\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/2} \ll 1.$$

Число подобных примеров кинетических и каталитических процессов можно было бы значительно увеличить, поскольку каждому механизму химической реакции отвечает своя схема процесса, т. е. своя система уравнений диффузии и граничных условий.

Выводы

Показано, что дисковый электрод как прибор для изучения электродных реакций, осложненных объемными и каталитическими превращениями, имеет преимущество перед капельным ртутным электродом.

Рассчитаны предельные диффузионные потоки на поверхности дискового электрода для типичных случаев кинетического и каталитического процессов.

На этих примерах продемонстрирована общая методика проведения расчета подобных реакций.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва
Чехословацкая Академия наук
Институт физической химии
Прага

Поступила
18.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Brdička, Collection, Suppl. II, 19, 41, 1954; см. также монография Delahay, New instrumental methods in electrochemistry, N. Y. 1954.
2. Я. Коутецкий, Доклад на 4-м совещании по электрохимии, Москва, 1956; см. также обзор Brdička.
3. J. Koutecky, Collection, 18, 597, 1953.
4. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, 1952.
5. J. Koutecky and Bridička, Collection, 1947.
6. Будевский, Изв. Бълг. АН Отд. физ.- мат. и техн. н. сер. физ., 3, 43, 1952; 4, 119, 1954.
7. J. Koutecky, Nature, 174, 232, 1954. J. Koutecky, Hanůs, Collection, 20, 124, 1955.
8. J. Koutecky, Collection, 18, 311, 1953.

THE APPLICATION OF THE ROTATING DISC ELECTRODE TO STUDIES OF KINETIC AND CATALYTIC PROCESSES

J. Koutecky *(Praga)* **and** ***B. G. Levich*** *(Moscow)*

Summary

The disc electrode has been shown to have more merits than the dropping mercury electrode as an instrument for studying electrode reactions complicated by volume reactions.

The limiting diffusion currents on the surface of a disc electrode have been calculated for typical cases of kinetic and catalytic processes.

On these examples a general procedure has been demonstrated for calculating such reactions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII *1958* *№*

ЯВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ 50 000 *кг/см²* ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ДЕЙСТВИИ СДВИГА

Е. В. Зубова и Л. А. Коротаева

Как известно, высокие давления приводят не только к изменени кристаллической решетки вещества, но и к перестройке электронных оболочек атомов, в связи с чем должны меняться и периодические свойств химических элементов. А. Ф. Капустинский [1] считает, что при сжатии атомов до сверхвысоких давлений сначала происходит «электронная изомеризация» атомов, существенно меняющая их химические свойства, а затем «раздавливание» электронных оболочек, ведущее к полному уничтожению химических различий между частицами и к возникновению универсального металлического состояния материи. К сожалению, в литератур имеется немного работ, посвященных вопросам изменения свойств элементов и их химических превращений в твердой фазе при сверхвысоких давлениях.

Л. Г. Берг, О. К. Янатьева и Е. М. Савицкий [2] исследовали взаимодействия солей $CaCO_3 + MgCO_3$; $CaCO_3 + MgSO_4 \cdot H_2O$; $Na_2SO_4 + 3K_2SO_4$; $Na_2SO_4 + CaSO_4 \cdot H_2O$ и $K_2SO_4 + 2MgSO_4 \cdot H_2O$ при давлении до 6000 *кг/см²*.

Авторам удалось обнаружить появление новых фаз в количестве 1—2% при взаимодействии $CaCO_3$ и $MgSO_4 \cdot H_2O$ (вероятное образование доломита $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ и магнезита $MgCO_3$), а также при взаимодействии Na_2SO_4 и $CaSO_4 \cdot H_2O$ с образованием глауберита $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$.

Гоффман [3], исследуя действие давления на окислы свинца при комнатной температуре, обнаружил восстановление закиси свинца до металлического свинца при 12 000 *кг/см²*.

Бриджмен [4] наблюдал при одновременном действии давлений до 50 000 *кг/см²* и механического сдвига разложение окиси висмута до металла, восстановление двуокиси олова в окись олова и образование сульфида меди из элементов.

Целью данной работы было изучение возможных превращений в твердой фазе. При этом использовался метод определения зависимости силы сдвига от давления, впервые предложенный Бриджменом.

Экспериментальная часть

М е т о д и к а э к с п е р и м е н т а. Опыты проводились на установке, сконструированной в Лаборатории физики сверхвысоких давлений АН СССР. Подробное описание аппаратуры будет дано в отдельной статье.

Принцип действия установки аналогичен принципу действия установки, описанной Бриджменом (рис. 1).

Исследуемые образцы в виде двух тонких дисков А помещались между стальной наковальней С двумя поршнями В. После подачи давления производился поворот наковальни вокруг оси при помощи поршневого динамометра с автоматической записью силы сдвига, в то время как поршни оставались неподвижными.

По экспериментальным данным строились кривые зависимости средней силы сдвига от среднего давления. Эти кривые состоят из двух существенно различных частей. Бриджмен считает, что начальная часть кривой соответствует поверхностному скольжению между материалом и поверхностью поршня. Затем, когда внутреннее напряжение сдвига достигает величины предела текучести, начинается внутреннее скольжение материала диска по плоскостям, параллельным торцам, в то время как торцы диска

...дствие трения «примерзают» к поршню и наковальне. Если во время процесса пластической деформации имеют место какие-либо превращения во внутренней структуре, ...а кривой зависимости силы сдвига от давления появляется резкий излом. В качестве ...мера на рис. 2 дана кривая зависимости силы сдвига от давления для висмута. ...ом на кривой соответствует полиморфному переходу*.

Для опытов были выбраны реакции, идущие с уменьшением объема (синтез сульфи...с и фосфидов, разложение окислов). Некоторые из этих реакций, проведенных под ...лением и сдвигом, были описаны ранее. Другие проведены впервые.

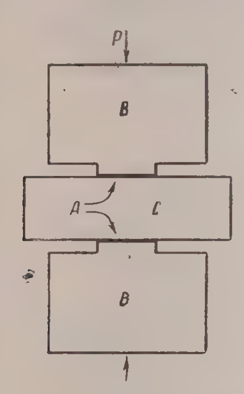


Рис. 1. Схема установки Бриджмена

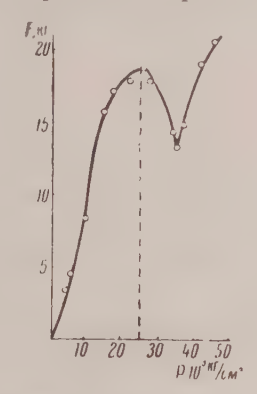


Рис. 2. Зависимость силы сдвига от давления для висмута

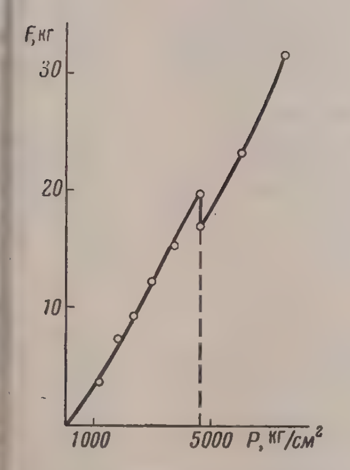


Рис. 3. Зависимость силы сдвига от давления для исходной смеси 2 Ni + S

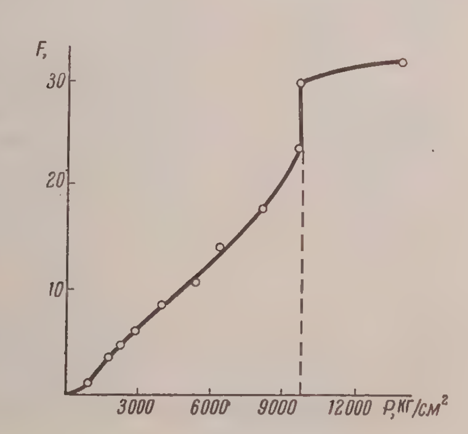


Рис. 4. Зависимость силы сдвига от давления для исходной смеси Co + S

Синтез сульфидов. Исходными веществами были: медь, восстановленная — красно-коричневый порошок, никель и кобальт, порошкообразные — Ni — ...9,59%. Co — 99,53%, железо, восстановленное, чистая сера. Смеси 2Cu + S; 2Ni+S; ... + S; Fe + 2S были подвергнуты одновременному действию давления до ...000 *кг/см²* и механического сдвига.

Синтез фосфидов. Исходные вещества: магний электролитический, цинковая пыль, красный фосфор.

Для получения фосфидов были взяты смеси 3Mg + 2P и 3Zn + 2P и подвергнуты ...йствию давлений до 50 000 *кг/см²* и сдвига.

---

* После приложения давления вещество принимает форму линзы. За величину ...вления нами принималось отношение нагрузки к площади линзы. Сила сдвига дана ...делениях шкалы поршневого динамометра.

Результаты эксперимента. Из анализа кривых зави... мости силы сдвига от давления для смесей NiCo и Fe с серой (рис. 3, ... можно было ожидать, что произошло образование сульфидов. Химич... кий анализ подтвердил это предположение. На кривой зависимости си... сдвига от давления для смеси 2Cu + S нет излома. Но химический и рент...

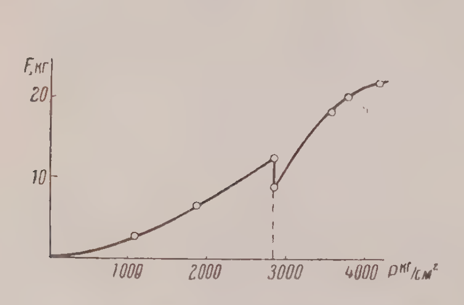


Рис. 5. Зависимость силы сдвига от давления для исходной смеси Fe + 2S

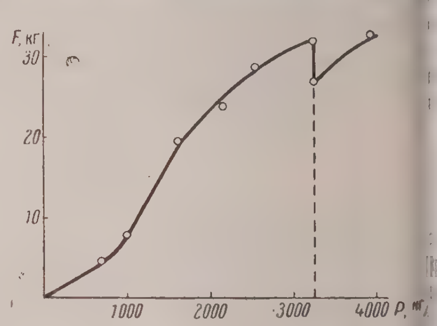


Рис. 6. Зависимость силы сдвига от д... ления для исходной смеси 3Mg + 2...

нографический анализы показали образование сульфида меди. В опыт... со смесями 2Ni + S; Co + S; Fe + 2S наблюдался взрыв при давлени... до 40 000 *кг/см²*. Для выяснения природы этого взрыва были проведе... специальные опыты. Металлы и сера в отдельнос... подвергались действию давлений и сдвига. Бы... установлено, что взрыв происходит только в сл... чае опыта с серой как при сжатии до 40 000 *кг/с...* со сдвигом, так и при одном сжатии.

Для выяснения причины взрыва сера пер... опытом выдерживалась в атмосфере аргона п... 35—40°С в течение 20 мин., а затем в течен...

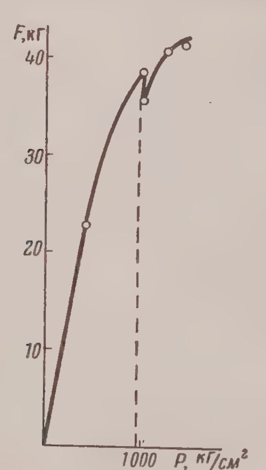


Рис. 7

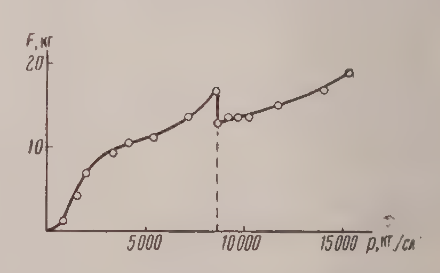


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость силы сдвига от давления для исходной смеси 3Zn + 2P

Рис. 8. Зависимость силы сдвига от давления для записи свинца]

30 мин., при комнатной температуре. Обескислороженная сера заклеи... лась в целлофан и подвергалась действию давления. В этом случае взры... не наблюдалось. Таким образом было доказано, что взрыв является резул... татом образования окислов за счет адсорбированного серой кислород...

На кривых зависимости (рис. 6, 7) силы сдвига от давления имеются р... ко выраженные изломы. Химический анализ подтвердил образование ф... фидов. В опыте с фосфидом магния был проведен количественный анал... и выяснено, что процент превращения равен 42%.

Разложение окислов. В самом начале работы были пр... ведены опыты с окислами MoO_3 и Pb_2O. В случае окисла молибдена цв... образца изменился из желтого в зеленоватый. Проведенный нами кал...

...иметрический анализ показал, что произошел переход окисла MoO_3 ... окисел MoO_2. На кривой зависимости силы сдвига от давления для закиси ...винца имеется излом. После приложения давления образец стал электро...оводным. На поверхности пленки появился ярковыраженный метал...ический блеск. По-видимому, произошло разложение закиси свинца с ...ыделением металлического свинца.

Авторы приносят глубокую благодарность проф. Л. Ф. Верещагину за ...имание к работе и повседневное руководство и механику С. Т. Власову ...а большую практическую помощь в работе.

Выводы

1. Измерение зависимости силы сдвига от давления является удобным ... чувствительным методом для обнаружения не только изменений в ...ристаллических решетках, но и для обнаружения химических превра...щений в твердой фазе при высоких давлениях.

2. Данный метод был апробирован на реакциях образования сульфида ...еди и разложения окисла свинца и распространен на реакции получения ...ульфидов Ni, Co, Fe, фосфидов Mg и Zn и разложение окисла MnO_3.

3. Подтверждено, что явление взрыва серы при сверхвысоких давле...иях, впервые отмеченные Бриджменом, происходит в результате взаимо...ействия ее с адсорбированным кислородом.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Академия наук СССР
Лаборатория физики и химии
высоких давлений
Москва

Поступила
8.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 429, 1956.
2. Л. Г. Берг, О. К. Янатьева и Е. М. Савицкий, Докл. АН СССР, 75, 383, 1950.
3. Hoffman, Z. allgem. Chem., 228, 160, 1936.
4. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 71, 9, 1937.

CHEMICAL TRANSFORMATIONS IN THE SOLID STATE AT PRESSURES OF 50 000 kg/cm^2.

E. V. Zubova and *L. A. Karataeva* (*Moscow*)

Summary

Measurement of the pressure dependence of the shearing force is a convenient and ...ensitive method not only for bringing to light changes in crystal lattices, but for reveal...ng chemical transformations in the solid state under pressure.

The method was tested on the reactions of copper sulfide formation and lead oxide ...decomposition and extended to the formation of the sulfides of Ni, Co, Fe and of the ...phosphides of Mg and Zn as well as to the decomposition of the oxide MnO_3.

The explosion of sulfur under super pressures first observed by Bridgman has been ...confirmed to be the result of its interaction with adsorbed oxygen.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

К ВОПРОСУ ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ У ВЕРТИКАЛЬНОЙ ПЛАСТИНЫ

С. И. Кричмар

В. Г. Левичем рассмотрен вопрос естественной конвекции у вертикальной пластины [1, 2]. Однако в процессе вывода при трактовке граничных условий была допущена неточность, которая отразилась на конечных результатах. Было принято, что как и в бесконечности, на границе диффузионного слоя тангенциальная составляющая скорости v_x равна нулю так как здесь и дальше в глубь раствора не происходит изменения концентрации с расстоянием. В действительности, как наблюдается на опыте, скорость v_x здесь имеет значение, отличное от нуля. Это обстоятельство объясняется тем, что одновременно с возникновением движения за счет изменений плотности соседние слои увлекаются друг другом силами сцепления между частицами жидкости. Таким образом, несмотря на обращение в нуль значения концентрации на внешней границе слоя, тангенциальная составляющая скорости в этой области еще не равна нулю, а обращается в него лишь на некотором расстоянии от внешней границы.

Как показали прямые микроскопические наблюдения прианодной области, проведенные в настоящей работе, движение жидкости имеет здесь следующий характер.

Тангенциальное перемещение раствора наблюдается в области размерами в 3—4 толщины диффузионного слоя. Наибольшего значения оно достигает в плоскости эффективной границы диффузионного слоя, падает до нуля непосредственно у поверхности анода и в глубине раствора. Таким образом, на основании эксперимента с известным приближением имеем:

$$v_{x\,(y\approx\delta)} = \text{максимум}, \quad \left(\frac{\partial v_x}{\partial y}\right)_{y\approx\delta} = 0. \tag{1}$$

С другой стороны, по [1, 2] оказывается, что этот максимум скорости лежит внутри диффузионного слоя при $y = 0{,}56\,\delta$ *. Последнее не согласуется с опытными данными.

Здесь следует указать, что (1), вероятно, может быть получено и из теоретических соображений. Одним из путей решения этой задачи является нахождение решения для распределения скоростей вне диффузионного слоя ($y>\delta$) и смыкание его на поверхности $y=\delta$ с решением для $y<\delta$. Однако проведение такого расчета наталкивается на серьезные трудности.

* Действительно по [1, 2] имеем:

$$f' = \beta\eta - \frac{\beta\eta^2}{2} + \frac{\left(\frac{\beta Pr}{2}\right)^{1/3}\eta^3}{6\cdot 0{,}89}; \quad f'' = 0 = \beta - \eta_m + \frac{\left(\frac{\beta Pr}{2}\right)^{1/3}\eta_m^2}{2\cdot 0{,}89}.$$

Подставляя в $f''=0$ значения $\beta = 0{,}56\ Pr^{-1/4}$ и $\eta_0 = 0{,}89\left(\frac{\beta Pr}{2}\right)^{-1/3}$ и решая относительно η_m, с учетом снижения f' до нуля при $y=0$ и $y=\delta$, для f' (а следовательно, для v_x) получим:

$$v_x = \text{макс} \quad \text{при} \quad \eta = 0{,}56\ \eta_0,\ y = 0{,}56\ \delta.$$

метим также, что применение в рассматриваемом нами случае приближен-го уравнения для распределения скоростей (21, 24) в [2] (в нашей работе авнение (19)) ограничивается областью $0 < y \leqslant \delta$. Так как с равенством оно не приводит к решениям, удовлетворяющим условиям на бесконеч-сти, т. е. $v_x = 0$ при $y = \infty$. Однако очевидно, что в данном случае являет-достаточным нахождение решений внутри слоя.

Повторим основные этапы расчета естественной конвекции для случая ртикальной пластины.

Исходные уравнения будут [2]:

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + g\alpha\varphi, \qquad (2)$$

$$v_x \frac{\partial \varphi}{\partial x} + v_y \frac{\partial \varphi}{\partial y} = D \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}, \qquad (3)$$

де $\varphi = (c_0 - c)/c$ — безразмерная концентрация, $\alpha = \frac{c_0}{\rho_0}\left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{c=c_0} = \frac{c_0 k}{\rho_0}$.

Граничные условия нашей задачи будут иметь вид:

$$\left.\begin{matrix} v_x = v_y = 0 \\ \varphi = 1 \end{matrix}\right\}, \ y = 0 \qquad (4)$$

$$\left.\begin{matrix} v_y = v_x = 0 \\ \varphi = 0 \end{matrix}\right\}, \ y \to \infty \qquad (5)$$

$$\left(\frac{\partial v_x}{\partial y}\right)_{y=\delta} = 0. \qquad (6)$$

При решении системы уравнений (2) и (3) введем новую безразмер-ную переменную

$$\eta = \left[\frac{g\alpha}{4\nu^2}\right]^{1/4} \frac{y}{x^{1/4}} \qquad (7)$$

и функцию тока

$$\psi = 4\nu \left[\frac{g\alpha}{4\nu^2}\right]^{1/4} x^{1/4} f(\eta). \qquad (8)$$

В новой переменной компонентами скорости будут:

$$v_x = 4\nu \left[\frac{g\alpha x}{4\nu^2}\right]^{1/2} f''(\eta), \qquad (9)$$

$$a_y = -\frac{d\psi}{dy} = \nu \left[\frac{g\alpha}{4\nu^2}\right]^{1/4} \frac{(\eta f - 3f)}{x^{1/4}}, \qquad (10)$$

где функция f удолетворяет уравнению:

$$f''' + 3ff'' - 2(f')^2 + \varphi = 0. \qquad (11)$$

Уравнение (3) для безразмерной концентрации приобретает вид:

$$\varphi'' + 3Pr'f\varphi' = 0. \qquad (12)$$

Граничные условия в новых переменных будут иметь вид:

$$\varphi = 1, \ f = f' = 0 \ \text{при} \ \eta = 0, \qquad (13)$$

$$f' = 0, \varphi = 0 \ \text{при} \ \eta \to \infty, \qquad (14)$$

$$f'' = 0, \varphi = 0 \ \text{при} \ \eta = \eta_0. \qquad (15)$$

Из уравнения (12) может быть найдено распределение φ внутри диффузионного слоя (см. [2] стр. 100—102):

$$\varphi \approx 1 - \frac{\left(\frac{\beta Pr}{2}\right)^{1/3}\eta}{0{,}89}. \qquad (16)$$

На границе слоя согласно (15) $\eta = \eta_0, \varphi = 0$, откуда для η_0 будем иметь из (16)

$$\eta = 0{,}89\left(\frac{\beta Pr}{2}\right)^{-1/3}. \qquad (17)$$

Для определения β в (17) подставим распределение концентраций, определяемое формулой (16), в уравнение (11):

$$f''' + 3ff'' - 2(f')^2 + \left(1 - \frac{\left(\frac{\beta Pr}{2}\right)^{1/3}}{0{,}89}\right) = 0. \qquad (18)$$

Приближенное решение (18) имеет вид:

$$f \approx \frac{\beta\eta^2}{2} - \frac{\eta^3}{6} + \frac{\left(\frac{\beta Pr}{2}\right)^{1/3}\eta^4}{24\cdot 0{,}89}. \qquad (19)$$

Найдем отсюда β_0, используя условие, что в точке $\eta = \eta_0$, $f'' = 0$ (условие (15)):

$$f'' = \beta - \eta + \frac{\left(\frac{\beta Pr}{2}\right)^{1/3}\eta^2}{2\cdot 0{,}89}, \qquad (20)$$

и

$$f''_{\eta=\eta_0} = 0 = \beta - \eta_0 + \frac{\eta_0}{2}. \qquad (21)$$

С учетом (17) получим:

$$\beta = \frac{0{,}62}{Pr^{1/4}}. \qquad (22)$$

Подставляя значение β в уравнение для безразмерной концентрации (16) $\left(\text{где } \varphi = \frac{c_0 - c}{c_0}\right)$, получим:

$$c = 0{,}82 Pr^{1/4}\eta = 0{,}82\left[\frac{gc_0 Prk}{4\nu^2\rho x}\right]^{1/4} yc_0. \qquad (23)$$

Диффузионный поток на пластину будет равен

$$j = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = 0{,}82\, D\left[\frac{gc_0 Prk}{4\nu^2\rho x}\right]^{1/4} c_0. \qquad (24)$$

Переходя от безразмерной величины η_0 к δ на основании (7), (17) и (22), получим:

$$\delta = 1{,}2\left[\frac{4x\nu^2\rho}{gc_0 Prk}\right]^{1/4}. \qquad (25)$$

Подставляя в (9) f' из (19), для значения тангенциальной составляющей скорости получим:

$$v_x \approx 0{,}62\left[\frac{g\alpha}{4\nu^2 Prx}\right]^{1/4} y - 0{,}33\left[\frac{g\alpha}{4\nu^2 x}\right]^{1/2} y^2 + 0{,}06\left[\frac{Pr^3 g\alpha}{4\nu^2 x}\right]^{3/4} y^3. \qquad (26)$$

На границе слоя $y = \delta$ будем иметь:

$$v_{x\,(y=\delta)} = \frac{gc_0\delta^2 k}{6\nu\rho}. \tag{27}$$

Если c_0 выразить в процентах, то k/ρ_0 по порядку величины близко к 0,01; откуда получим:

$$\delta \cong 1{,}2\left[\frac{400\nu^2 x}{gc_0 Pr}\right]^{1/4}, \tag{28}$$

$$v_{x\,(y=\delta)} \cong \frac{gc_0\delta^2}{600\nu}. \tag{29}$$

На рис. 1 представлены зависимости изменения концентрации и тангенциальной составляющей скорости с расстоянием от электрода. Полученные выше уравнения для δ и для $v_{x(y=\delta)}$ могут быть проверены экспериментально.

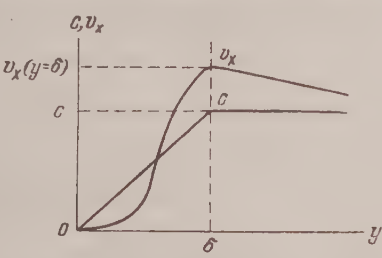


Рис. 1. Изменение концентрации и тангенциальной составляющей скорости с расстоянием от поверхности электрода

Легко показать, что проведенный расчет справедлив не только для случая уменьшения плотности раствора вблизи электрода, но и для случая увеличения плотности, с чем приходится сталкиваться, например, при анодном растворении.

Экспериментальная часть

В качестве объекта для проверки указанного расчета был рассмотрен случай анодного растворения меди в концентрированных растворах ортофосфорной и серной кислот. Как известно, для рассматриваемых случаев продукты реакции в значительной мере отличаются по окраске от основного электролита, что создает удобство для наблюдения за их распространением в нем.

Электролитическая ячейка в наших опытах представляла собой вертикальный цилиндрический сосуд, в верхней части которого располагался катод, в нижней — анод. Анодом служила проволока из электролитической меди диаметром 6 *мм*. Положение анода — вертикальное. Верхняя часть электрода и нижний торец изолировались бакелитовым лаком. Площадь рабочей поверхности составляла примерно 100 *мм*^{2}. За поведением приэлектродного слоя наблюдения велись при помощи микроскопа. Так как продукты растворения окрашены, можно выбрать такое положение осветителя и трубы микроскопа, что приэлектродный слой становится видимым. Благодаря разности в коэффициентах преломления продуктов растворения и основного электролита иногда удается получить освещение слоя более интенсивным, чем основного электролита (рис. 2). Для количественных промеров шкала окуляра калибровалась по объектмикрометру. Потенциал анода при производстве определений соответствовал области предельного тока (в случае H_3PO_4 = 1,3 V по н. к. э., в случае H_2SO_4 = 1,0 V по н. к. э.).

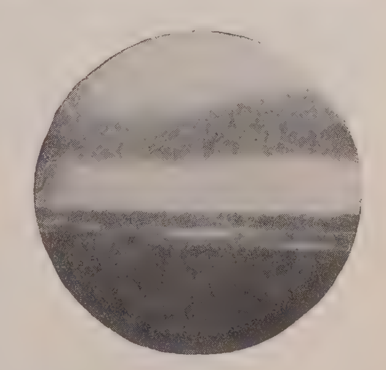


Рис. 2. Фотография диффузионного слоя при анодном растворении меди в H_3PO_4 10 *моль/л* (увеличено в 120 раз)

Результаты определений толщины диффузионного слоя, полученные расчетным и экспериментальным путями, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Концентрация кислоты, *моль/л*	Концентрация меди, *моль/л*	l *в,см*	δ, *см* × 10³	
			опыт	расчет
H_3PO_4				
5,0	1,9	1,0	1,4	1,2
7,5	2,0	1,0	1,2	1,2
10	2,6	1,0	1,0	1,2
15	3,5	1,0	0,8	1,1
H_2SO_4				
7,1	0,3	0,1	0,7	0,8
16	0,02	0,1	1,8	2,0

Расчет проводился на основании формулы (25) после подстановки в не значения $Pr = \nu/D \cong \nu^2/\text{const}$, где величина const по порядку принята 10^{-7}. Кроме того, приняты следующие допущения:

Изменение плотности раствора происходит в основном за счет ионов меди (так как PO_4^{3-} входит в состав и кислоты, и продуктов реакции), на основании чего значения c_0 в (25) найдены из [3] экстраполяцией прямых зависимости силы тока от концентрации меди в растворе до значений $i = 0$. В [3] было показано, что для рассматриваемого случая справедливо равенство $i = nFD\,[(c-c_0)/\delta]$, где c — концентрация меди у анода, c_0 — в растворе. При $i=0$ имеем $c = c_0$.

Для случая растворения меди в серной кислоте были найдены также значения $kc = \rho - \rho_0$. С этой целью в кислоту добавлялся до насыщения безводный сульфат меди и измерялась плотность полученного раствора. Разность плотностей до и после насыщения полученного раствора принималась равной kc. Для кислоты удельного веса 1,400 *г/см³* после насыщения имеем $\rho = 1{,}420$ *г/см³*, откуда $kc = 0{,}020$ *г/см³*; для H_2SO_4 $\rho = 1{,}800$ *г/см³*, $kc = 0{,}001$ *г/см³*.

Результаты расчета представлены в пятой колонке табл. 1.

Экспериментальные значения величины тангенциальной составляющей скорости на границе диффузионного слоя были найдены путем измерения времени прохождения между двумя крайними метками окулярной сетки флуктуаций плотности и посторонних частичек. Результаты определений находились как среднее из 20 параллельных замеров. Сравнение данных для тангенциальной составляющей скорости, полученных расчетным и опытным путем, представлено в табл. 2.

Таблица 2

Концентрация кислоты, *моль/л*	η, *дин сек/см²* *	Тангенциальная составляющая скорости, *см/сек*	
		опыт	расчет
H_3PO_4			
4,0	$3{,}9\cdot10^{-2}$	$2{,}2\cdot10^{-1}$	$1\cdot10^{-1}$
5,0	$5{,}0\cdot10^{-2}$	$9{,}1\cdot10^{-2}$	$8\cdot10^{-2}$
7,5	$8{,}0\cdot10^{-2}$	$3{,}6\cdot10^{-2}$	$4\cdot10^{-2}$
10,0	$1{,}3\cdot10^{-1}$	$4{,}0\cdot10^{-3}$	$1{,}7\cdot10^{-3}$
15,0	$5{,}5\cdot10^{-1}$	—	$3\cdot10^{-3}$
H_2SO_4			
7,1	$2{,}0\cdot10^{-2}$	$3{,}0\cdot10^{-2}$	$9\cdot10^{-3}$
16,0	$2{,}0\cdot10^{-1}$	$3{,}2\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$

* Значения вязкости растворов H_3PO_4 взяты из работы [4].

Как видно из приведенных данных, результаты опытов удовлетворительно согласуются с приведенным выше расчетом, тем более если учесть

приближенный характер расчета и возможные ошибки опыта за счет некоторой неточности воспроизведений условий расчета (расчет ведется на плоскую пластину — мы вели измерения на цилиндрической поверхности).

Следует отметить, что нами не наблюдалось значительного изменения δ вдоль электрода. Это также качественно подтверждает результаты расчета, так как из (25) следует незначительная зависимость диффузионного слоя с расстоянием от края электрода.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность В. Г. Левичу за обсуждение вопроса.

Выводы

1. Уточнен расчет диффузионного потока в условиях естественной конвекции к вертикальному электроду.
2. Проведена экспериментальная проверка отдельных выводов расчета, касающихся толщины диффузионного слоя и тангенциальной составляющей скорости на его границе.

Поступила
11.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Левич, Acta physicochimica, 19, 117, 1944.
2. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, 1952.
3. С. И. Кричмар, Докл. АН СССР, 100, 481, 1955.
4. С. И. Скляренко и П. З. Смирнов, Ж. физ. химии, 25, 24, 1951.

ON NATURAL CONVECTION AT A VERTICAL PLATE

S. I. Krichmar *(Dneprodzerjinsk)*

Summary

The analysis by V. G. Levich of the diffusion flow to a vertical plate has been corrected for the conditions of natural convection. It has been shown that in this case the tangential component of the velocity at the outer boundary of the diffusion layer is a maximum (and does not become zero as was postulated by Levich). The experimental test of some of the theoretical results concerning the size of the diffusion layer and of the tangential component at its boundary has been carried out, quite satisfactory agreement being obtained between theory and experiment.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 7

К ТЕОРИИ ТЕПЛОЕМКОСТИ МНОГОАТОМНОЙ НЕАССОЦИИРОВАННОЙ ЖИДКОСТИ

И. Н. Годнев и Р. А. Гудова

В изучении жидкого агрегатного состояния к настоящему времени достигнуты значительные успехи (см. например, [1—4]). Однако теплоемкость жидкостей является мало изученным свойством, хотя имеется ряд работ, посвященных теории теплоемкости одноатомной жидкости [5—11], и предприняты попытки приближенного вычисления C_v многоатомной жидкости [12—14]. К числу таких попыток относится работа [15], выполненная в нашей лаборатории, в которой для теплоемкости C_v многоатомной неассоциированной жидкости получено приближенное выражение

$$C_v \approx 6R + C_{\text{кол}} \tag{1}$$

Однако это выражение является при средних температурах верхней границей C_v, как это отмечено в [15] (см. кривые Стейвли [16]). Например, для четыреххлористого углерода и бензола формула (1) дает весьма завышенные результаты.

Естественно, что формула (1) требует дальнейшего уточнения. Этому вопросу и посвящена настоящая статья.

Пусть дан 1 моль многоатомной неассоциированной жидкости, молекула которой состоит из n атомов. Система будет иметь $(3n-6)\,N_0$ колебательных степеней свободы и $6\,N_0$ поступательных и вращательных. Основываясь на приближенном сохранении частот нормальных колебаний при переходе от жидкости к газу, мы сможем отделить колебательное движение от поступательного и вращательного и написать

$$U = E + U_{\text{кол}} \tag{2}$$

Для статистического интеграла после отделения колебательных степеней свободы мы будем иметь

$$Z(V,T) = \frac{1}{N_0!\,h^{6N_0}}\,Q^{N_0}_{\text{кол}} \int\cdots\int e^{-E/kT}\,dq_1\,dq_2\ldots dq_{6N_0}\,dp_1\,dp_2\ldots dp_{6N_0}. \tag{3}$$

К сожалению, в настоящее время нет удовлетворительных конкретных методов вычисления статистического интеграла, даже для одноатомной жидкости, хотя этому вопросу посвящен ряд работ [3, 4, 17—21].

При выводе формулы (1) допускалось, что поступательное и вращательное движение ($6\,N_0$ степеней свободы) происходят в поле высокой потенциальной энергии, представляемой в виде квадратичной функции, содержащей, как и квадратичная функция кинетической энергии, $6\,N_0$ слагаемых. В этом случае мы имеем

$$\frac{\partial E}{\partial T} = 6R. \tag{4}$$

Лучшее приближение мы получим, если учтем возможность свободного вращения некоторой части молекул. Предполагая по-прежнему допустимость представления энергии в виде квадратичной функции, мы должны считать в этом случае, что потенциальная энергия поступательного и вра-

ательного движения будет содержать $s = 3N_0 + 3N_0\xi$ квадратичных ленов, где ξ изменяется в интервале от 0 до 1, а кинетическая энергия будет меть $t = 6N_0$ квадратичных слагаемых. Случай $\xi = 0$ соответствует свободому вращению, а случай $\xi = 1$ — полностью заторможенному.

На основании обобщенной теоремы о равномерном распределении энерии по степеням свободы [22] мы будем иметь

$$E = (t + s)\frac{1}{2}kT \qquad (5)$$

или

$$E = (9N_0 + 3N_0\xi)\frac{1}{2}kT. \qquad (6)$$

Для энергии г-моля мы получим

$$U = 4{,}5\ RT + 1{,}5\ RT\xi + E_{\text{кол}}. \qquad (7)$$

Дифференцирование (7) по T дает

$$C_v = 4{,}5\,R + 1{,}5\,R\xi + C_{\text{кол}} + 1{,}5\,RT\frac{\partial\xi}{\partial T}. \qquad (8)$$

Можно ожидать, что ξ с изменением температуры будет меняться незначительно. В этом случае мы приближенно будем иметь*

$$C_v = 4{,}5R + 1{,}5R\xi + C_{\text{кол}}. \qquad (9)$$

Вычисление теплоемкостей CCl_4, $CHCl_3$, C_6H_5Cl, 1,2 — $C_2H_4Cl_2$ при разных температурах показало, что ξ действительно остается почти постоянным. Незначительное падение с ростом температуры обнаружено нами у C_6H_6 и C_7H_8. В дальнейшем в первом приближении мы пока будем считать ξ постоянным.

Величина ξ, как это следует из работ Питцера [23], Хильдебранда [24], Хальфорда [25] (см. также Стейвли [26] и Бонди [27]), может быть вычислена путем сравнения энтропии испарения данной жидкости и идеальной (определение последней см. Питцер [23]) при одинаковых соответственных состояниях, например, при равных объемах пара [24—25] или при постоянном отношении объема пара к объему жидкости [23], или при равных отношениях давления пара к температуре [26].

Энтропия жидкости будет

$$S = k\ln Z + \frac{E}{T}. \qquad (10)$$

Для энтропии испарения реальной ΔS_2 и идеальной жидкости ΔS_1 при одинаковых p/T на основании формулы (10) и соответствующей формулы для газа, получим

$$\Delta S_2 = \varphi(\xi), \qquad (11)$$

$$\Delta S_1 = \varphi(0). \qquad (12)$$

Сравнивая ΔS_2 и ΔS_1, мы будем иметь

$$\delta(\Delta S) = \Delta S_2 - \Delta S_1 = f(\xi). \qquad (13)$$

К сожалению, зависимость (13) не может быть найдена на основании вычисления интеграла состояния. Однако из указанных выше работ вытекает возможность построения приближенной универсальной зависимости (13). Такая кривая была построена нами (рисунок 1) по значениям ξ

* $C_{\text{кол}}$ вычисляется по известной формуле Эйнштейна (см. например, [28, 29]).

и ΔS (табл. 1). Величины ξ определены из опытных значений теплоемкости C_v, а ΔS были рассчитаны по методу Питцера [30]. Упругость паров взята из International Critical Tables и справочника Стэлла [31]. Необходимые данные по C_v были получены пересчетом результатов C_p [32, 33] по известному соотношению

$$C_v = C_p \frac{\beta_{ад}}{\beta_{из}}, \quad (14)$$

причем

$$\beta_{ад} = \frac{1}{\rho v^2}, \quad (15)$$

$$\beta_{из} = \beta_{ад} + \frac{T\alpha^2}{\rho_0 C_p}. \quad (16)$$

Адиабатическая $\beta_{ад}$ и изотермическая сжимаемость $\beta_{из}$ были найдены из ультраакустических измерений [34], данных по плотности ρ и коэффициенту термического расширения α [35, 36]. При вычислении ξ были применены значения частот нормальных колебаний для CCl_4 и $CHCl_3$, рассчитанные Б. И. Степановым [37] (см. также [28]), а для бензола результаты Питцера и Скотта [38].

Таблица 1

Данные для построения кривой $\delta(\Delta S) = f(\xi)$

Вещество	$\frac{p}{T}$ $\left(\frac{мм}{град.}\right)$	ξ	ΔS
CCl_4	1,3303	0,00	21,7
C_6H_6	1,3303	0,57	22,2
$CHCl_3$	1,3303	0,67	22,9

Проверка формулы (9) была выполнена для толуола, хлорбензола и 1,2-дихлорэтана. При $p/T = 1{,}3303$ были найдены ΔS по методу Питцера [30] и по кривой рисунка определены значения ξ (табл. 2).

В табл. 3 приведено сравнение значений теплоемкостей C_v, рассчитанных по формуле (9), с экспериментальными данными, вычисленными по C_p [32, 33, 35], скорости ультразвука [34, 39], ρ и α [35, 36, 40] [см. формулы (14), (15), (16)].

Таблица 2

Вычисленные значения ξ

Вещество	ΔS при $p/T = 1{,}3303$	ξ
C_6H_5Cl	22,1	0,55
1,2-$C_2H_4Cl_2$	22,0	0,50
C_7H_8	23,3	0,70

Адиабатическая сжимаемость для 1,2-$C_2H_4Cl_2$ была измерена в нашей лаборатории ультраакустическим методом в интервале температур 0—70° C (табл. 4).

Частоты колебаний для C_6H_5Cl, 1,2-$C_2H_4Cl_2$ и C_7H_8 были взяты соответственно из работ [42, 43, 38]. Для C_7H_8 было принято во внимание существование внутреннего вращения группы CH_3, а для 1,2-$C_2H_4Cl_2$ наличие двух форм (транс- и повернутой) в жидком состоянии *.

При проверке формулы (9) на примере хлористого метилена CH_2Cl_2 по значениям теплоемкости C_v, рассчитанным по данным C_p Д. Я. Курбатова [33], обнаружилось значительное расхождение, причем опытная теплоемкость на 4—5 *кал* получилась выше вычисленной. Однако анализ результатов В. Я. Курбатова [33] показал, что приводимые им четыре формулы теплоемкости CH_2Cl_2 противоречат друг другу и большинство из них не соответствует опытным данным, приводимым В. Я. Курбатовым.

* По данным частот колебаний из работы [43] $C_{кол}$ транс-формы получается весьма близким к $C_{кол}$ гош-формы.

С другой стороны, эти данные резко расходятся со значением теплоемкости $C_p = 23{,}9$ *кал/мол град.* ($t = 25^\circ$ C), приводимым в справочнике Россини [44] и данными Риделя [40] *.

Таблица 3

Сравнение вычисленных и опытных значений C_v

t, °C	C_6H_5Cl: т.пл. — 45,2° C т.кип. 132,1° C		1,2— $C_2H_4Cl_2$: т.пл—35,3° C т.кип. 83,7° C		C_7H_8 т.пл—95,1° C т.кип. 110,7° C	
	$C_{v(оп)}$	$C_{v(выч)}$	$C_{v(оп)}$	$C_{v(выч)}$	$C_{v(оп)}$*	$C_{v(выч)}$
0	24,5	24,0	18,8	19,3	26,4 (25,2)	25,1
+10	25,3	24,8	19,2	19,7	(26,3)	
+20	26,0	25,5	19,6	20,1	27,7 (27,4)	26,8
+30	26,7	26,2	20,0	20,5	(28,5)	
+40	27,2	26,9	20,4	20,8	29,0 (29,6)	28,5
+50	27,9	27,6	20,8	21,2	(30,5)	
+60	28,7	28,4	21,3	21,6	30,2 (31,2)	30,2
+70	29,4	29,1	21,7	22,0	(31,9)	
+80	30,2	29,8			31,4 (32,3)	31,9
+100					32,5	33,5

* В скобках приведены опытные данные Тирера по C_v [41].

Таблица 4

Адиабатическая сжимаемость 1,2-$C_2H_4Cl_2$

t, °C	0	+10	+20	+30	+40	+50	+60	+70
$\beta_{ад} \cdot 10^{12}$, $\frac{см^2}{дин}$	46,57	50,14	54,21	58,96	63,07	68,59	74,80	81,83

Если рассчитать теплоемкость C_v при 25°C по данным C_p из справочника Россини [44], то она находится в хорошем согласии с вычисленной по формуле (9) (частоты [37] $\xi = 0{,}68$; $C_{v\,(выч)} = 15{,}2$; $C_{v(оп)} = 14{,}9$).

Выводы

Для неассоциированной многоатомной жидкости при средних температурах получена приближенная формула

$$C_v = 4{,}5R + 1{,}5R\xi + C_{кол}.$$

Величина ξ может быть найдена путем сравнения энтропий испарения реальной и идеальной жидкости при равных p/T.

Ивановский
химико-технологический
институт

Поступила
12.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
2. Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии, Материалы совещания, состоявшегося в Киеве 28—30 мая 1953 г. Изд-во Киев. гос. ун-та им. Т. Г. Шевченко, 1954.
3. И. де Бур, Успехи физ. наук, 51, 41, 1953.
4. И. З. Фишер, Успехи физ. наук, 51, 71, 1953.
5. L. Brillouin, J. Phys. et Radium, 7, 153, 1936.

* К сожалению, мы не могли получить подлинник работы Риделя, с которой мы знакомы только по реферату [40].

6. J. D. Bernall, Trans. Faraday, Soc., **33**, 27, 1937.
7. И. Н. Годнев и И. В. Сушкин, Ж. экспер. и теор. физики, **9**, 1142, 1939
8. А. З. Голик, Ж. экспер. и теор. физики, **10**, 346, 1940.
9. A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc., A **174**, 102, 1940.
10. J. Prigogine and S. Raulier, Physica, **9**, 396, 1942.
11. A. Ookawa, J. Phys. Soc. Japan, **2**, 108, 1947.
12. S. Bhagawantam. Proc. Indian Acad. Sci., **A7**, 245, 1938.
13. A. Eucken, Z. Electrochem., **52**, 255, 1948.
14. J. S. Rowlinson, Trans. Faraday Soc., **50**, 647, 1954.
15. И. Н. Годнев и М. С. Савогина, Докл. АН СССР, **98**, 983, 1954.
16. L. A. K. Staveley, K. R. Hart and W. I. Tupman Disc. Faraday Soc. 15, 130, 1953.
17. J. A. Pople, Disc, Faraday Sos., **15**, 35, 1953; Proc. Poy Soc., **A221**, 498, 1954.
18. С. Глестон, Теоретическая химия, ИИЛ, 1950.
19. J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., **18**, 380, 1950.
20. H. Peek and T. L. Hill, J. Chem. Phys., **18**, 1252, 1950.
21. De Boer, Physica, **20**, 655, 1954.
22. R. H. Fowler, Statistical Mechanics, second Ed., Cambridje, 1936.
23. K. S. Pitzer, J. Chem. Phys., **7**, 583, 1939.
24. J. A. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., **37**, 970, 1915; **40**, 45, 1918; J. Chem. Phys., **7**, 233, 1939.
25. R. S. Halford, J. Chem. Phys., **8**, 496, 1940.
26. L. A. K. Staveley and W. I. Tupman, J. Chem. Soc. (London), 3597, 1950
27. A. Bondi, J. Phys. Chem., 58, 929, 1954.
28. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов Колебания молекул, т. I и II, Гостехиздат, 1949.
29. И. Н. Годнев, Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным, Гостехиздат, 1956.
30. K. S. Pitzer, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 3427, 3433, 1955.
31. Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИИЛ, 1949
32. В. Я. Курбатов, Ж. общ. химии, **17**, 1999, 1946.
33. В. Я. Курбатов, Ж. общ. химии, 18, 372, 1948.
34. R. T. Langemann, J. Chem. Phys., **17**, 369, 1949.
35. D. Tyrer, J. Chem. Soc., **103**, 1675, 1913; **105**, 2534, 1914.
36. J. S. Burlew, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 690, 696, 1940.
37. Б. И. Степанов, Докл. АН СССР, **40**, 296, 1943. Ж. экспер. и теор. физики **15**, 43, 1945.
38. K. S. Pitzer, D. W. Scott, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 803, 1943.
39. В. Ф. Ноздрев, Диссертация, МОПИ, 1950.
40. L. Riedel, Chem. Abstrs., **35**, 6180, 1941.
41. D. Tyrer, Z. Phys. Chem., **87**, 169, 1914.
42. И. Н. Годнев, А. С. Свердлин и М. С. Савогина. Ж. физ. химии **24**, 807, 1950.
43. J. Nakagawa, S. Mizushima, J. Chem. Phys., **21**, 2195, 1953.
44. F. D. Rossini, D. D. Wagmann, W. H. Evans, S. Levine and J. Jaffe, Selected Values of chemical thermodinamic Properties, Circ. Nat. Bur. Stand. № 500, Washington, 1952.

A CONTRIBUTION TO THE THEORY OF THE HEAT CAPACITY OF A POLYATOMIC NON-ASSOCIATED LIQUID

***I. N. Godnev* and *R. A. Gudova* (Ivanovo)**

Summary

The approximate formula

$$C_v = 4.5R + 1.5R\xi + C_{кол}$$

has been derived for the heat capacity of a polyatomic liquid at mean temperatures

The value ξ may be obtained by comparing the entropy of vaporization of a real and ideal liquid at equal p/T values.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 7

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО — МАРГАНЕЦ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

А. П. Любимов, А. А. Грановская и Л. Е. Беренштейн

Практика металлургии, а также теория металлургических процессов требуют знания тех физико-химических явлений, которые происходят в ваннах металлургических печей. Знание их позволяет разрешить ряд вопросов, связанных с интенсификацией плавок. Не меньшее значение имеет и исследование твердых сплавов при высоких температурах, близких к точкам плавления. Поэтому в последние годы все большее внимание уделяется исследованиям сплавов как в жидком, так и в твердом состоянии при высоких температурах.

Среди различных вариантов методов, использующих испарение, нами был разработан метод испарения с открытой поверхности, применение которого позволило исследовать ряд металлов и сплавов [1—3]. Сущность этого метода сводилась к следующему: сплав помещался в эквакуированное пространство и нагревался до необходимой температуры. Испаряющийся металл конденсировался на охлаждаемой поверхности. По окончании эксперимента определялось как полное количество испарившегося вещества, так и состав парообразной фазы, что позволяло найти абсолютные количества каждого компонента, перешедшие в парообразную фазу. Расчет парциальных давлений пара производился по формуле Лэнгмюра

$$p_i = \frac{m_i}{\sigma\tau} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M_i}}, \tag{1}$$

где m_i — полное количество компонента, испарившегося за время τ с поверхности σ при постоянной температуре T, а M_i — условный молекулярный вес сплава. Каждая из указанных величин должна была определяться экспериментально, что в отдельных случаях встречало значительные трудности.

Для определения формы и величины поверхности, использованное нами уравнение является сложным и не всегда дающим удовлетворительные результаты.

Решение поставленной задачи можно получить на основе уравнения Гиббса — Дюгема

$$N_A \frac{\partial \ln p_A}{\partial N_A} = N_B \frac{\partial \ln p_B}{\partial N_B}. \tag{2}$$

Учитывая, что парциальные давления пара компонентов p_A и p_B связаны с суммарным давлением пара соотношением:

$$p_A + p_B = P, \tag{3}$$

а с содержанием компонентов в парообразной фазе $\dot{N}_A$ и $\dot{N}_B$ соотношениями:

$$p_A = P\dot{N}_A; \quad p_B = P\dot{N}_B, \tag{4}$$

подставляя в уравнение (2) значения из формул (4), находим

$$N_A\left[\frac{\partial \ln \dot{N}_A}{\partial N_A}+\frac{\partial \ln P}{\partial N_A}\right]=N_B\left[\frac{\partial \ln \dot{N}_B}{\partial N_B}+\frac{\partial \ln P}{\partial N_B}\right]. \quad (5)$$

Так как $-\partial N_A=\partial N_B$, уравнение (5) может быть переписано в вид

$$N_A\frac{\partial \ln \dot{N}_A}{\partial N_A}-N_B\frac{\partial \ln \dot{N}_B}{\partial N_B}=\left[\frac{N_A+N_B}{\partial N_B}\right]d\ln P=\frac{\partial \ln P}{\partial N_B}=-\frac{\partial \ln P}{\partial N_A}. \quad (6)$$

Интегрируя уравнение (6), получаем

$$\ln P=-\int N_A d\ln \dot{N}_A-\int N_B d\ln \dot{N}_B. \quad (7)$$

Учитывая, что $d\ln \dot{N}_A=d\dot{N}_A/N_A$ и $d\ln \dot{N}_B=d\dot{N}_B/\dot{N}_B$, и переходя к пределам, получаем уравнение:

$$\ln\frac{P}{P^0_A}=-\int\limits_{\dot{N}_A=1}^{\dot{N}_A}\frac{N_A}{\dot{N}_A}d\dot{N}_A-\int\limits_{\dot{N}_B=0}^{\dot{N}_B=1-\dot{N}_A}\frac{N_B}{\dot{N}_B}d\dot{N}_B. \quad (8)$$

Из уравнения (8) может быть определено P, так как величины N_A, N_B, $\dot{N}_A$, $\dot{N}_B$ и P^0_A — давление пара чистого компонента A, при температуре опыта, известны из эксперимента.

Расчет P ведется следующим образом.

Используя известные из эксперимента молярные доли компонентов в парообразной фазе $\dot{N}_A$ и $\dot{N}_B$ и соответствующие при данной температуре молярные доли этих компонентов N_A и N_B в исследуемом сплаве, строим графики $N_A/\dot{N}_A=f(\dot{N}_A)$ и $N_B/\dot{N}_B=f(\dot{N}_B)$ (рис. 1). Для определения P находим численное значение интегралов, входящих в формулу (8), которые равны

$$\int\limits_{\dot{N}_A=1}^{\dot{N}_A}\frac{N_A}{\dot{N}_A}d\dot{N}_A=s_A \text{ и } \int\limits_{\dot{N}_B=0}^{\dot{N}_B=1}\frac{N_B}{\dot{N}_B}d\dot{N}_B=s_B. \quad (9)$$

Очевидно, что s_A равно площади ограниченной кривой компонента A и осями $N_B/\dot{N}_B$ и $\dot{N}_A(\dot{N}_B)$. Площадь измеряется до того значения, $\dot{N}_A$, для которого желательно найти давление пара P (заштрихованная площадь). Площадь s_B находится так же, как и площать s_A, но ее верхней границей является кривая для компонента B.

Уравнение (9) теперь может быть переписано так:

$$\ln P=s_A+s_B+\ln P^0_A. \quad (10)$$

Естественно, что возможно определить и площади, прилежащие к другой оси $N_A/\dot{N}_A$, но в этом случае уравнение (10) принимает вид:

$$\ln P=s'_A+s'_B+\ln P^0_B. \quad (11)$$

Выбор оси зависит от концентраций компонентов парообразной фазы. Если полученные при опытах значения $\dot{N}$ лежат вблизи оси $N_A/\dot{N}_B$, то и площадь следует определять по отношению к этой оси. Если экспериментальные точки охватывают весь диапазон концентраций, то выбор оси безразличен.

Найденные значения P для различных значений $\dot{N}_A$ и $\dot{N}_B$ позволяют вычислить парциальные давления паров компонентов p_A и p_B. Очевидно, что значения s_A и s_B, а следовательно, и p_A и p_B могут быть вычислены не только для точек, полученных непосредственно из эксперимента, но и для других промежуточных точек. В этом случае следует построить вспомогательные графики $\dot{N}_A = f(N_A)$ и $\dot{N}_B = \varphi(N_B)$ (рис. 2), они будут зависеть от соотношений давлений паров компонентов системы. В тех случаях, когда давления пара отличаются не более чем на 1,5 порядка, практических трудностей в расчетах не встречается.

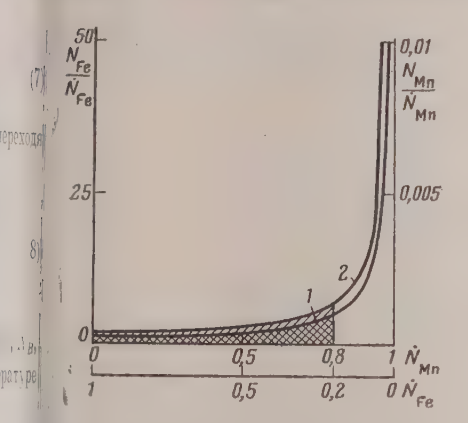


Рис. 1. Зависимость $N/\dot{N} = f(\dot{N})$: *1* — железо; *2*—марганец, температура 1447°К

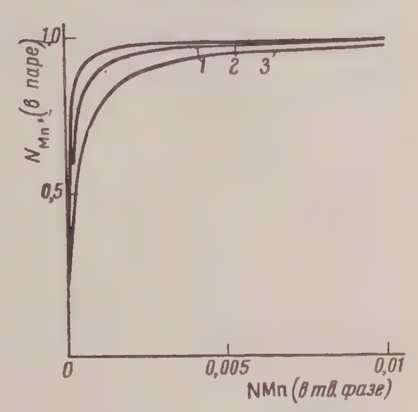


Рис. 2. Зависимость $\dot{N} = f(N)$ для различных температур: *1* — 1213; *2* — 1363 и *3* — 1447° К

При давлениях, отличающихся на два и более порядка, кривая, соответствующая компоненту с бо́льшим давлением пара, имеет бо́льшую крутизну при низких значениях этого компонента и малый наклон на остальном участке кривой. Это означает, что на расчетном графике (изображенном на рис. 2) области, соответствующие средним и большим концентрациям, более летучего компонента в сплаве будут сильно сжаты и займут малую часть графика, примыкающую к оси, где молярная доля данного компонента равна единице. Очевидно, что определение площадей в этой области будет сопровождаться значительными погрешностями, что приведет к получению недостоверных парциальных давлений пара компонентов. Таким образом, предлагаемый метод расчета пригоден для определения давления пара во всем интервале концентраций лишь в том случае, когда давления пара компонентов отличаются не более, чем на 1,5 порядка. При больших отличиях давлений пара компонентов достоверные результаты могут быть получены лишь для малых концентраций легколетучего компонента.

Изложенный метод расчета парциальных давлений пара компонентов двойной системы позволяет избежать ряда экспериментальных трудностей. Так как для расчета требуется определение лишь соотношения компонентов в парообразной фазе, отпадает необходимость улавливать все испарившееся вещество. В этом случае анализ парообразной фазы можно осуществлять методами спектрального анализа или при помощи масс-спектрометра. Поскольку в расчетную формулу не входят массы испарившихся компонентов, отпадает необходимость учитывать как площади поверхности испарения, так и взаиморасположение элемента прибора, на котором происходит конденсация и поверхности исследуемого сплава.

Изложенные выше принципы расчета позволяют создать прибор, допускающий конденсацию испаряющегося вещества на специальных пластинках — акцепторах, которые могут заменяться в процессе опыта.

Это позволяет измерять давления пара для нескольких температур с одного и того же образца, без нарушения вакуума, что значительно сокращает время эксперимента. Конденсат, осевший на акцепторных пластинках, может быть подвергнут спектральному анализу, что дает возможность определить состав парообразной фазы, а следовательно, и вычислить парциальные давления пара компонентов системы.

Экспериментальная часть

Для проверки методики расчета была избрана система железо—марганец.

Из электролитического железа и марганца плавкой в глубоком вакууме были приготовлены сплавы, молярные концентрации компонентов которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

N_{Mn}	N_{Fe}	N_{Mn}	N_{Fe}
0,0004	0,9996	0,075	0,925
0,0008	0,9992	0,127	0,873
0,004	0,996	0,303	0,697
0,015	0,985	0,506	0,494

Таблица 2

N_{Fe}	N_{Mn}	$\dot{N}_{Fe}$	$\dot{N}_{Mn}$	p_{Fe}	p_{Mn}	a_{Fe}	a_{Mn}	f_{Fe}	f_{Mn}
				$T = 1447°$ K					
0	1	0	1 —	0	0,2229	—	—	—	—
0,494	0,506	0,00027	0,99973	$3{,}1 \cdot 10^{-5}$	$2{,}89 \cdot 10^{-2}$	0,493	0,506	1,0	1,0
0,697	0,303	0,00066	0,99934	$4{,}38 \cdot 10^{-5}$	1,[illegible]4 $\cdot 10^{-2}$	0,696	0,308	1,0	1,0
0,873	0,127	0,0020	0,9980	$5{,}50 \cdot 10^{-5}$	$7{,}26 \cdot 10^{-3}$	0,874	0,127	1,0	1,0
0,925	0,075	0,0035	0,9965	$5{,}81 \cdot 10^{-5}$	$4{,}29 \cdot 10^{-3}$	0,924	0,0751	1,0	1,02
0,985	0,015	0,0172	0,9828	$6{,}13 \cdot 10^{-5}$	—	0,975	—	1,0	—
0,996	0,004	0,0657	0,9343	$6{,}265 \cdot 10^{-5}$	$8{,}94 \cdot 10^{-4}$	0,9959	0,004	1,0	1,0
0,9992	0,0008	0,256	0,744	$6{,}285 \cdot 10^{-5}$	$1{,}83 \cdot 10^{-4}$	1,0	0,00082	1,0	1,025
0,9996	0,0004	0,410	0,590	$6{,}285 \cdot 10^{-5}$	$8{,}92 \cdot 10^{-5}$	1,0	0,0004	1,0	1,0
1	0	1	0	$6{,}29 \cdot 10^{-5}$	0	—	—	—	—
				$T = 1363°$ K					
0	1	0	1	0	$5{,}716 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—
0,494	0,506	~0,000	~1,0	$6{,}454 \cdot 10^{-6}$	$1{,}125 \cdot 10^{-2}$	0,4945	0,506	1,0	1,0
0,697	0,303	~0,000	~1,0	$6{,}452 \cdot 10^{-6}$	$6{,}75 \cdot 10^{-3}$	0,697	0,303	1,0	1,02
0,873	0,127	0,0008	0,9992	$6{,}430 \cdot 10^{-6}$	$2{,}838 \cdot 10^{-3}$	0,873	0,127	1,0	1,0
0,925	0,075	0,0013	0,9986	$6{,}36 \cdot 10^{-6}$	$1{,}73 \cdot 10^{-3}$	0,925	0,0771	1,0	1,0
0,985	0,015	0,008	0,992	$5{,}97 \cdot 10^{-6}$	$3{,}425 \cdot 10^{-4}$	0,985	0,0157	1,0	1,0
0,996	0,004	0,027	0,973	$5{,}637 \cdot 10^{-6}$	$2{,}285 \cdot 10^{-5}$	0,9956	0,0039	1,0	0,975
0,9992	0,0008	0,124	0,8[illegible]6	$4{,}50 \cdot 10^{-6}$	$4{,}57 \cdot 10^{-5}$	1,0	0,00079	1,0	1,98
0,9996	0,0004	0,220	0,780	$3{,}19 \cdot 10^{-6}$	$2{,}29 \cdot 10^{-5}$	1,0	0,0004	1,0	1,0
1	0	1	0	$6{,}457 \cdot 10^{-6}$	0	—	—	—	—
				$T = 1213°$ K					
0	1	0	1	0	$4{,}924 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
0,494	0,506	~0,0000	1,0	$1{,}035 \cdot 10^{-7}$	$2{,}492 \cdot 10^{-3}$	0,495	0,506	1,0	1,0
0,697	0,303	~0,0000	1,0	$1{,}034 \cdot 10^{-7}$	$1{,}490 \cdot 10^{-3}$	0,696	0,305	1,0	1,0
0,873	0,127	~0,0000	1,0	$1{,}031 \cdot 10^{-7}$	$6{,}254 \cdot 10^{-4}$	0,824	0,127	1,0	1,0
0,925	0,075	0,00064	0,99936	$1{,}020 \cdot 10^{-7}$	$3{,}691 \cdot 10^{-4}$	0,925	0,075	1,0	1,0
0,985	0,015	0,0032	0,9968	$9{,}57 \cdot 10^{-8}$	$7{,}386 \cdot 10^{-5}$	0,985	0,015	1,0	1,0
0,996	0,004	0,0117	0,9883	$9{,}00 \cdot 10^{-8}$	$1{,}968 \cdot 10^{-5}$	0,996	0,004	1,0	1,0
0,9992	0,0008	0,057	0,943	$7{,}21 \cdot 10^{-8}$	$3{,}94 \cdot 10^{-6}$	1,0	0,0008	1,0	1,0
0,9996	0,0004	0,107	0,893	$5{,}11 \cdot 10^{-8}$	$1{,}97 \cdot 10^{-6}$	1,0	0,0004	1,0	1,0
1	0	1	0	$1{,}035 \cdot 10^{-7}$	0	—	—	—	—

Опыты по определению термодинамических характеристик проводились при 1213, 63 и 1447° К. В качестве акцепторов использовались пластинки из электролитиской меди толщиной 1,5 *мм*, причем перед экспериментом каждый акцептор подвертся тщательной механической очистке.

Для спектрального анализа конденсата, нанесенного на акцептор, необходимо иметь алоны — образцы с известным содержанием компонентов, находящихся в тех же фическых условиях, что и и исследуемые образцы. Приготовление этих эталонов предвляло собой значительные трудности, так как абсолютные количества вещества на алонах должны быть столь же малы, как и на исследуемых образцах (акцепторах). качестве примера можно привести эталон, содержащий 1% Mn и 99% Fe. Так как ьное количество анализируемого вещества может быть не более 2 *мг*, абсолютное кочество марганца составляет 0,02 *мг*. Достачно точное определение этой массы взвешинием в обычных условиях неосуществимо.

Для приготовления эталонов нами были пользованы нормали, используемые обычпри химическом анализе. Были отобраны рмали, содержавшие в основном лишь марнец и железо. Материал нормали измельлся и отсеивался через сито. Для эталона алось 1,5—2 *мг* порошка, который насыпална медную пластинку и впрессовывался в е на гидравлическом прессе при давлении 0—950 *кг/см*². Таким образом были приговлены эталоны с содержанием по марган— 1,7, 14, 50 и 95%.

Спектрограммы снимались на спектроафе ИСП-54. Все образцы и эталоны снились на одну пластинку, что исключало полнительные ошибки, которые могли возкнуть в результате различных свойств ульсий и различных, хотя и мало отличаюихся режимов проявления и фиксирования. ля анализа использовались спектральные инии: железа — 2743,0 Å, марганца — 01,07 и 2730,7 Å.

Точность определения каждого компонта в парообразной фазе зависела от его нцентрации; при содержании марганца до % ошибка анализа составляла около 0,1% измеряемой величины и возрастала до 2% при высоких содержаниях марганца. Ошибв определении железа возрастала от 0,02% при содержании его до 1%, до 3% при исоких содержаниях железа.

Рис. 3. Зависимость $\lg p_{Mn} = f(N_{Mn})$ в двойной системе Fe — Mn при различных температурах: *1* — 1213; *2* — 1363 и *3* — 1447°K

При проведении опыта мы учитывали возможность обеднения поверхости исследуемого образца марганцем, так как его давление пара выше. Для проверки этого предположения был поставлен специальный опыт, котором определялась концентрация марганца в поверхностном слое бразца до и после опыта.

Опыт показал, что изменение концентрации марганца действительно имеет место, однако его величина составляет, для времени опыта, всего %, что и учитывалось нами при отнесении получаемых значений давления ара к тем или иным значениям молярных концентраций в твердом плаве.

Как указывалось нами ранее, для расчета парциальных давлений пара еобходимо знание давления пара чистого железа при температуре опыта. Использованная нами методика не позволяет экспериментально определять эту величину, а поэтому она была взята нами из литературных данных [4].

Полученные экспериментальные значения молярных содержаний компонентов в парообразной фазе, давления пара компонентов, активностей коэффициентов активностей приведены в табл. 2 и на рис. 3.

Выводы

Как видно из экспериментальных данных, система железо — марганец близка по своим термодинамическим свойствам к идеальным растворам. Некоторое отклонение от идеальности, которое имеет место при

низких температурах, уменьшается для более высоких температур, при температуре 1447°K система может рассматриваться как идеал ная.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Поступила
12.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Грановская и А. П. Любимов, Ж. физ. химии, 27, 1443, 19
2. А. А. Грановская и А. П. Любимов, Тр. Ин-та стали, 32, 79, 19
3. А. А. Грановская и А. П. Любимов, Применение радиоактивных и топов в металлургии, 66, 95, 1955.
4. Steel, Industr. and Engng. Chem., 39, 517, 1947.

A STUDY OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BINARY IRON-MANGANESE SYSTEM IN THE SOLID STATE

A. P. Lyubimov, *A. A. Granovskaya* and *L. E. Berenshtein* (*Moscow*)

Summary

In the report a description is given of the method of determining the partial vap pressure of binary system components by open surface evaporation with subsequent an lysis of the vapor phase. On transforming the Gibbs-Duhem equation and graphical integrating the partial pressure could be determined without determination of the a solute quantity of each component and of the evaporating surface.

With the aid of this method a study has been made of the iron-manganese syste in the solid state at 1213,1363 and 1447° A.,the molar concentration of manganese varyi from 0.0004 to 0.506. The metal ratio in the vapor was determined by a spectral analysi

The partial vapor pressure and activity coefficient values show this system to a proach an ideal solution.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXII 1958 № 7

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ОКИСЬЮ АЛЮМИНИЯ И ОКИСЬЮ ЦИНКА МЕТОДОМ ФРОНТАЛЬНОГО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

А. М. Гурвич

Широкое использование окиси алюминия в качестве сорбента в неорга-ической хроматографии вызвало большой интерес к изучению механизма заимодействия ее с водными растворами электролитов.

Чаще всего сорбция солей на окиси алюминия изучается либо в статических усло-иях, либо в условиях, соответствующих ее применению в аналитической химии, когда орбция на колонке не доводится до проскока ионов в фильтрат. Исследуя разделение атионов на колонках окиси алюминия в связи с их применением в препаративной хи-ии люминофоров [1, 2], мы воспользовались методом, известным в литературе под на-ванием «фронтального хроматографического анализа» [3]. Этот же метод был применен ами для изучения сорбции катионов на колонках из смеси окиси алюминия с окисью инка, также использующихся в химии люминофоров [2, 4]. Сопоставление результа-ов исследования взаимодействия электролитов с обоими амфотерными окислами — кисью алюминия и окисью цинка — оказалось полезным для выяснения некоторых опросов механизма сорбции солей, хроматографирующей окисью алюминия.

Важным экспериментальным фактом, отличающим хроматографию ионов на окиси люминия от молекулярной хроматографии, является то, что зоны разделяемых ионов ледуют на окиси алюминия друг за другом без разрывов [5] как в первичной, так и в ромытой хроматограмме. Первые исследователи хроматографического разделения ка-ионов на окиси алюминия считали, что адсорбция ею катионов носит ионообменный арактер, благодаря наличию в ней способного к обмену иона натрия [5—11]. Выска-ывалось также мнение, что сорбция катионов тяжелых металлов окисью алюминия бусловлена наличием в ней щелочных карбонатов и бикарбонатов [12]. Фишер, Ум-ланд и Куллинг считают, что вода, связанная γ-окисью алюминия, диссоциирована на ионы H^+ и OH^-, которые одновременно, но в разных количествах обмениваются на ругие катионы и анионы [13—16]. Данс и сотрудники [17, 18] также сводят процесс орбции на окиси алюминия к обмену ионов солей на H^+- и OH^--ионы, в результате его, согласно их предположению, образуются поверхностные соединения, в которых оны двухвалентных металлов одной связью соединены с сорбентом, а другой — с ани-ном соли или гидроксилом.

Многие исследователи склоняются в последнее время к мнению, что преобладаю-щим процессом при хроматографировании катионов на окиси алюминия является гид-ролиз солей и отложение продуктов гидролиза на поверхности сорбента [19—28]. Возможность этого обсуждал еще Шваб [5]. Т. Б. Гапон и Е. Н. Гапон считали, что хро-матография трехвалентных ионов на окиси алюминия является по своей природе оса-дочной [9]. Наличие на поверхности Al_2O_3 основной соли также в случае адсорбции ионов Cu^{2+} доказали Шваб и Иссидоридис [19,20] и Гайек и Лоренц [21] спектроско-пическим путем и Фрике с сотрудниками [22] — рентгенографическим путем.

Следует отметить, что теории, отводящие главную роль гидролизу в сорбции кати-онов на окиси алюминия, являются, по существу, возвратом к старой точке зрения на природу адсорбции электролитов полярными адсорбентами (см., например, [29,30]).

На механизм гидролиза солей при хроматографировании на окиси алюминия су-ществуют различные взгляды. Саккони [24] связывает гидролиз с переходом Al^{3+} в раствор и последующей сорбцией его на Al_2O_3 (ср. [22, 26]). Шпекер и Харткамп [28] сводят процесс к гидролитической адсорбции. Многие исследователи отмечали, что, наряду с необратимой сорбцией катионов, носящей химический характер, на окиси алю-миния имеет место также физическая адсорбция катионов и анионов в эквивалентных количествах [11, 21, 22, 31, 32].

Расхождения имеются не только во взглядах на природу сорбции электролитов окисью алюминия, но и в экспериментальных данных. В значительной мере это вызвано различием в способах или условиях получения сорбента и в степени загрязненности его посторонними примесями. Особенно большое значение имеют различия в условиях

термической обработки окиси алюминия — прежде всего в температуре прокалки, а также в ее продолжительности [25,28] и в составе атмосферы, в которой проводит[ся] прокалка.

При 300—400° образуется γ-Al_2O_3 [25,33]. При 1000° она в заметной степен[и] переходит в α-Al_2O_3 [25]. Но существенные изменения происходят и в интервале меж[ду] 400 и 1000° С. С повышением температуры в этом интервале уменьшаются размер[ы] поверхности и растворимость Al_2O_3 в кислотах и щелочах, изменяется способность [её] к необратимой сорбции катионов, достигая максимума при 600° и затем снова пада[я] [25, 28].

В свете изложенных фактов не кажется удивительным, что Е. Н. Гапон и с[о]трудники, работавшие с окисью алюминия, полученной прокалкой в течение 4—5 ми[н.] при 900—1000° [34] или 10 мин. при 800° [35], и Фрике с сотрудниками, применявш[ие] Al_2O_3, прокаленную в течение 2 час. при 400° [22], получали не совсем одинаковые р[е]зультаты.

Экспериментальная часть

В описанных ниже опытах нами применялся отечественный препара[т] окиси алюминия «для хроматографии». Сопоставление его сорбционно[й] емкости по отношению к солям меди, цинка и кадмия со значениями, при[] веденными в литературе, а также некоторые другие данные показываю[т,] что условия получения это[го] препарата близки к оптимал[ь]ным для хроматографировани[я] катионов. В отличие от препа[] рата, примененного в работа[х] [22, 32], окись алюминия «дл[я] хроматографии» состоит из от[] носительно крупных зерен [и] обладает хорошей фильтрующе[й] способностью. Она содержит не[] значительное количество нат[] рия (см. ниже) и лишь ничтож[] ные следы других посторонни[х] металлов и, следовательно, п[о] своим свойствам не должна существенно отличаться от чистой γ-Al_2O_3.

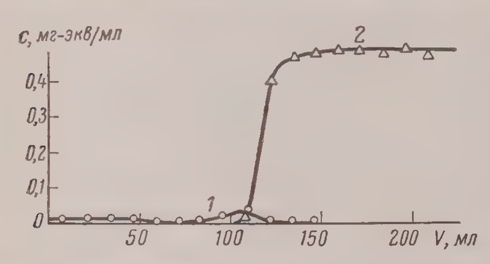


Рис. 1. Выходные кривые ионов меди и натрия при сорбции $CuSO_4$ на колонке окиси алюминия «для хроматографии»: *1*—Na^+, *2*—Cu^{2+}

При профильтровывании через колонку окиси алюминия «для хроматогра[]фии» дистиллированной воды pH ее достигает 7,7±0,1, pH растворов соле[й] (хлоридов и сульфатов) тяжелых металлов, как правило, возрастает и притом значительно больше, чем pH исходных растворов при разбавлени[и] их до концентрации соли, равной ее концентрации в фильтрате. В ряд[е] случаев происходит помутнение фильтрата вследствие гидролиза. Так при динамической сорбции на Al_2O_3 сульфатов цинка и меди из 0,5 N водных растворов первые порции фильтрата содержат муть, а в случа[е] хлорной меди фильтрат все время идет мутным.

Для изучения сорбции $CuSO_4$ в динамических условиях мы профильтровывали через собранную в сухом виде колонку из 100 *г* Al_2O_3 «для хроматографии» (диаметр 22 *мм*) 0,490 N раствор медного купороса. Фильтрат собирали порциями по 12—16 *мл* и анализировали на содержание меди йодометрически и на общее содержание катионов методом ионного обмена [36]. Качественное исследование фильтрата показало, что он не содержит металлов I, II, III и IV групп до момента проскока меди, а также каких-либо анионов, кроме SO_4^{2-}. Не найден был в фильтрате также Al^{3+}. Это дало основание разность между общей солевой концентрацией и концентрацией $CuSO_4$ отнести целиком на счет натрия.

Результаты опыта представлены на рис. 1. Выходная кривая натрия имеет характерный максимум, отвечающий появлению в фильтрате меди (ср. [37]). Концентрация меди после проскока круто нарастает, быстро достигая практически постоянной величины, которая, однако, несколько ниже исходной концентрации. По данным этого опыта, было установлено

содержание натрия в применявшемся образце окиси алюминия «для хроматографии», которое оказалось равным 0,015 *мг-экв/г*. Графическим интегрированием или по формуле

$$m_n = c_0\sum_{i=1}^{n} v_i - \sum_{i=1}^{n} c_i v_i, \qquad (1)$$

где v_i — объем i-й порции фильтрата, c_i — концентрация в ней Cu^{2+}, c_0 — исходная концентрация Cu^{2+}, находим, что к моменту установления примерно постоянной концентрации меди в фильтрате, т. е. к моменту перехода сорбции в медленную стадию [38], совпадающему с практически полным прекращением вытеснения натрия из Al_2O_3, сорбировалось

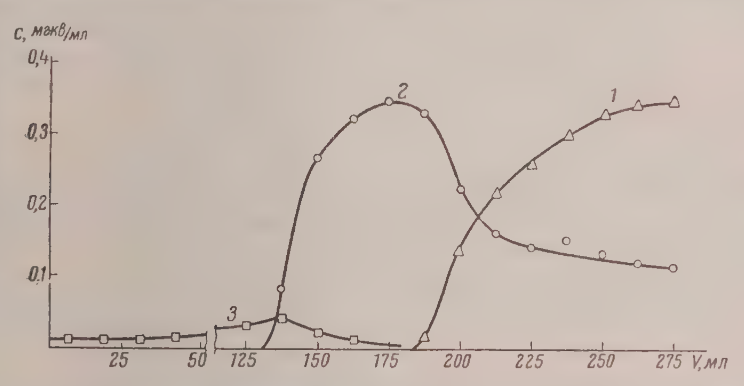


Рис. 2. Выходные кривые ионов: *1* — меди, *2*—цинка, *3* — натрия при сорбции $CuSO_4$ на колонке из смеси окиси алюминия «для хроматографии» с окисью цинка

0,568 *мг-экв* Cu^{2+}/*г* Al_2O_3, т. е. почти в 40 раз больше количества содержавшегося в сорбенте натрия.

Изменение состава колонки путем введения в нее окиси цинка (использовался препарат квалификации «чистый») в смеси с окисью алюминия [2] в количестве всего лишь 5% веса последней совершенно меняет характер сорбции $CuSO_4$ (рис. 2). В этом случае сорбция меди сопровождается переходом ионов цинка в раствор, т. е. растворением сорбента — окиси цинка, хотя по приблизительным расчетам количество сорбируемых за счет взаимодействия с ZnO ионов меди примерно на 40% превышает количество вытесняемых в раствор ионов цинка. Внесение окиси цинка в колонку изменяет также вид выходной кривой $CuSO_4$, делая ее подъем, особенно в верхней ее части, более пологим, несмотря на нивелирующее влияние большого избытка Al_2O_3. Аналогичное явление отчетливо наблюдается также при динамической сорбции $ZnSO_4$ из 0,5 *N* водного раствора на такой же колонке (рис. 3).

При перерывах продолжительностью 10—20 час. на выходной кривой сорбируемого катиона (например, Cu^{2+}) образуются глубокие «провалы», вследствие медленной сорбции катиона из раствора, удерживаемого колонкой. В случае колонок окиси алюминия «для хроматографии» это явление выражено сравнительно слабо.

Изучение сорбции катионов на колонке одной окиси цинка, без Al_2O_3, весьма затруднительно, вследствие большого гидравлического сопротивления ZnO. Однако нам удалось на колонке, приготовленной внесением в трубку суспензии ZnO и попеременного отсасывания, постукивания и утрамбовывания сорбента пестиком, получить хроматограмму Fe^{3+}—Cu^{2+}—

Co^{2+}. Катионы в ней располагались сверху вниз в указанном порядке т. е. так же как на Al_2O_3, образуя более узкие и интенсивно окрашенные зоны, чем при хроматографировании такой же смеси на окиси алюминия Это указывает на высокую сорбционную емкость окиси цинка по отношению к ионам тяжелых металлов, в согласии с опытами по очистке $ZnSO_4$ [2] и с хемосорбционным характером процесса взаимодействия ZnO с солями тяжелых металлов (см. ниже).

Следует отметить, что и Al_2O_3 «для хроматографии» при сорбции катионов тяжелых металлов из растворов некоторых сильно гидролизованных солей частично растворяется. Так, в опыте по изучению сорбции $CuCl_2$ на колонке Al_2O_3, проводившемся в таких же условиях, как и описанный выше опыт с $CuSO_4$, в фильтрате после проскока Cu^{2+} обнаруживалось небольшое количество Al^{3+}, возраставшее при увеличении длительности соприкосновения раствора с сорбентом. Однако к моменту установления приблизительно постоянной концентрации меди в фильтрате количество вытесненного из сорбента Al^{3+} было весьма мало по сравнению с сорбированным количеством меди. Растворение Al_2O_3 происходило главным образом после этого момента в процессе медленной сорбции меди. Адсорбция $ZnSO_4$ и $CdSO_4$ в динамических условиях протекает в основном так же, как $CuSO_4$.

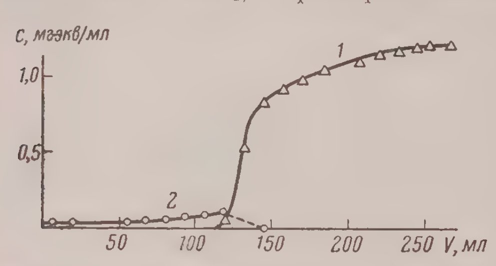


Рис. 3. Выходные кривые ионов: *1* — цинка и *2* — натрия при сорбции $ZnSO_4$ на колонке из смеси окиси алюминия «для хроматографии» с окисью цинка

Основная масса меди, сорбированной колонкой Al_2O_3 «для хроматографии», не десорбируется водой при длительной промывке ею колонки. Так, из колонки, насыщенной $CuSO_4$, удалось десорбировать не более 7% меди. В другом опыте через колонку из 20 *г* Al_2O_3 диаметром 2,3 *см* и высотой 4,3 *см* профильтровывался 0,1 *N* раствор $CuSO_4$ до тех пор, пока голубая зона меди не заняла около $^3/_4$ длины колонки. После этого сорбент был промыт сначала небольшим количеством воды, причем голубая зона растянулась на всю длину колонки, а затем — 16 *л* дистиллированной воды. Количество десорбировавшейся при этом меди не превышало 0,1% того количества, которое осталось в колонке (ср. [18]).

Однако в случае $CoCl_2$ при промывке водой колонки (диаметр 22 *мм*) из 100 *г* Al_2O_3, насыщенной кобальтом путем адсорбции его из 0,5 *N* раствора, удалось десорбировать около 65% соли, поглощенной сорбентом. Десорбция кобальта при промывке наблюдается даже визуально. Процесс необратимого связывания кобальта происходит, по-видимому, очень медленно, так что если внести в колонку небольшое количество раствора $CoCl_2$ и быстро промыть ее водой, то верхняя часть колонки почти полностью обесцветится. Это имеет существенное значение для получения достаточно высокой чувствительности при пользовании разработанным нами методом открытия следов никеля в солях кобальта [39].

Обсуждение результатов

Приведенные выше данные показывают, что роль ионов натрия при адсорбции солей на окиси алюминия «для хроматографии» незначительна. В исследованных случаях вытеснение Al^{3+} из Al_2O_3 также не имеет существенного значения в условиях хроматографического опыта. Характер выходных кривых показывает, что в то время как на колонке, содержащей окись цинка, поглощение солей носит отчетливый хемосорбционный ха-

актер *, на окиси алюминия оно протекает в основном как поверхностный роцесс. Отмеченное выше изменение pH растворов при профильтровывании их через колонку говорит в пользу того, что необратимая сорбция uSO_4, $ZnSO_4$ и других солей тяжелых металлов вызвана образованием на оверхности Al_2O_3 основных солей или гидроокисей этих металлов.

Известно, что подобный гидролитический характер носит адсорбция лектролитов активированным при высокой температуре древесным углем. огласно теории Шилова — Чмутова [41—43] это обусловлено тем, что а поверхности угля содержатся окислы, имеющие основной характер, оторые, взаимодействуя с водой, дают основание. Но подобного рода процесс еще более вероятен в случае окиси алюминия, поверхностные атомы кислорода которой, очевидно, вступают в реакцию с полярными молекулами воды, вызывая их диссоциацию и образование гидроксильных групп о схеме (ср. [29]):

$$\begin{matrix} & \rangle Al & \\ O\langle & & \rangle O \\ & \rangle Al & \\ O\langle & & \end{matrix} + H_2O \rightleftarrows \begin{matrix} & \rangle Al-OH \\ O\langle & \\ & \rangle Al-OH \\ O\langle & \end{matrix} \qquad (2)$$

Необратимая сорбция соли гидратированной поверхностью окиси алюминия может быть схематически изображена следующим уравнением:

$$m\begin{matrix} & \rangle Al-OH \\ O\langle & \\ & \rangle Al-OH \\ O\langle & \end{matrix} + (m+n)\,MeX_2 = m\begin{matrix} & \rangle Al-X \\ O\langle & \\ & \rangle Al-X \\ O\langle & \end{matrix} + mMe\,(OH)_2\cdot nMeX_2. \qquad (3)$$

Например, в случае $CuSO_4$ образуется основная соль $CuSO_4\cdot 3Cu(OH)_2$ [26, 21]. Возможно, что в ряде случаев этот процесс протекает в две стадии:

$$(m+n)\,MeX_2 + 2mH_2O \rightleftarrows mMe\,(OH)_2\cdot nMeX_2 + 2mHX, \qquad (3а)$$

$$m\begin{matrix} & \rangle Al-OH \\ O\langle & \\ & \rangle Al-OH \\ O\langle & \end{matrix} + 2\,mHX = m\begin{matrix} & \rangle Al-X \\ O\langle & \\ & \rangle Al-X \\ O\langle & \end{matrix} + 2mH_2O. \qquad (3б)$$

Содержащаяся в окиси алюминия «для хроматографии» влага вызывает образование определенного числа поверхностных OH-групп, обусловливающих необратимую сорбцию солей тяжелых металлов в самом начале процесса. Вместе с тем вода, фронт которой при впитывании раствора в сухую колонку движется впереди фронта соли, взаимодействуя с окисью алюминия,— что сопровождается сильным разогреванием,— вызывает образование на поверхности новых способных к обмену OH-групп.

Очевидно, регидратация окиси алюминия не заканчивается на стадии пропитки колонки раствором или водой. Медленная гидратация ее, вследствие взаимодействия воды с более глубоко расположенными, но все же доступными атомами кислорода [44] обусловливает продолжающуюся длительное время сорбцию таких солей, как $CuSO_4$. В случае $CuCl_2$, после того как все поверхностные OH-группы прореагируют, начинается, кроме того, медленное растворение Al_2O_3. Лишь в растворах, содержащих значительное количество свободной кислоты, растворение Al_2O_3 может происходить в существенных масштабах до того, как будут использованы поверхностные OH-группы.

---

* Принятая в настоящей статье классификация сорбционных явлений заимствована из работы Л. К. Лепинь [40]. См. также [41].

Для объяснения порядка расположения катионов в сорбционном ряд на окиси алюминия следует, кроме растворимости продуктов гидролиз принять во внимание неизбежное отличие реакции, протекающей в жи кой фазе, от реакции, происходящей в пограничном слое между жидк и твердой фазами. Существенную роль в качестве первого акта сорбцио ного процесса должна играть физическая адсорбция ионов на сильно ра витой поверхности гетерополярного адсорбента. Необходимо учитыва также влияние на процесс гидролиза адсорбции высокодисперсных «це ких» продуктов гидролиза. Так как состав последних, а также степе гидролиза зависят от рода аниона и от концентрации солей, то понята з висимость сорбции ионов от этих факторов.

В случае сравнительно слабо гидролизующихся солей доля физическ адсорбции в общей адсорбции соли возрастает, в то время как количест адсорбированной соли снижается. Так, при профильтровывании чер колонку Al_2O_3 0,5 *N* раствора $CoCl_2$ к моменту установления в фильтра примерно постоянной концентрации соли, близкой к ее исходной концентр ции, сорбировалось почти в три раза меньшее количество катиона (в *мг-экв/г* чем в проведенном в сопоставимых условиях опыте с $CuSO_4$ (см. выше

Говоря о физической адсорбции, мы здесь имеем в виду адсорбцию кат онов и анионов в эквивалентных количествах, являющуюся обратимо в смысле возможности десорбции адсорбата растворителем (водой). Одно из причин такого рода адсорбции могут служить электростатические сил обусловленные наличием в кристаллической решетке γ-Al_2O_3 неза нятых катионных узлов [16].

Наши опыты не подтвердили сообщения Фишера и Куллинга [15 о возможности десорбции таких солей, как $CuSO_4$, большим количество воды. Некоторые данные, приводимые этими авторами,— наличие мут в фильтрате при промывке Al_2O_3 водой (этого не наблюдалось в наши опытах с $CoCl_2$ и $CuSO_4$), уменьшение «десорбции» солей при добавлени к промывной воде NaCl — указывают на то, что в их опытах на окиси алю миния, полученной прокалкой в атмосфере водяного пара, по-видимому имела место пептизация основных солей, образовавшихся в процессе сорб ции. Другие экспериментальные данные, приведенные в работах [15, 16] вполне укладываются в рамки рассматриваемых здесь представле ний.

Вытеснение ионами тяжелых металлов H^+-ионов непосредственно и окиси алюминия в силу ее амфотерности [18] представляется нам весьм мало вероятным, поскольку pH растворов солей (хлоридов, сульфатов тяжелых металлов значительно ниже изоэлектрической точки окиси алю миния (9,4 [21]) и не может ее достичь из-за того, что гидролиз этих соле начинается при относительно низких значениях pH. Поэтому окись алю миния, как и окись цинка, которая также является амфотерным окислом действует в растворах солей тяжелых металлов как сорбент, обладающи основными свойствами.

Вообще при помощи теории, сводящей процесс взаимодействия солей с γ-Al_2O_3 к ионному обмену, трудно, по нашему мнению, объяснить от четливо выраженную специфичность сорбции катионов, не наблюдающую ся в тех случаях, когда процесс действительно состоит только в обмен ионов.

Что касается прокаленной при относительно высокой температур Al_2O_3, то в этом случае сорбция происходит, по-видимому, за счет содер жащегося в ней алюминатно-связанного натрия, о чем свидетельствуе тот факт, что в опытах Т. Б. Гапон и Е. Н. Гапона [8], а также Сиверта и Юнгникеля [45] освобожденная от натрия окись алюминия не сорбиро вала электролиты. Вероятно, при сорбции солей на «алюминатной» окиси алюминия происходит гидролиз образующихся поверхностных соединений (алюминаты тяжелых металлов в растворе нацело гидролизованы [40]) или гидролиз сорбирующихся солей, который можно изобразить следую-

щим суммарным уравнением:

$$\frac{m}{2}\,O\begin{matrix}\diagup Al-ONa\\ \diagdown Al-ONa\end{matrix}+(m+n)\,MeX_2+mH_2O=\frac{m}{2}\,O\begin{matrix}\diagup Al-X\\ \diagdown Al-X\end{matrix}+mMe(OH)_2\cdot nMeX_2+mNaX. \quad (4)$$

Этим, очевидно, и объясняется сходство порядка расположения катионов в хроматограмме на колонке щелочной окиси алюминия, прокаленной при высокой температуре с адсорбционным рядом на чистой γ-Al_2O_3 *.

При взаимодействии водных растворов электролитов с окисью цинка также происходит гидролиз солей тяжелых металлов, но в этом процессе участвует не только поверхность сорбента, но и его более глубокие слои, причем сорбция меди, а также, по-видимому, других металлов, гидроокиси которых характеризуются меньшей величиной произведения растворимости, чем гидроокись цинка, сопровождается переходом ионов Zn^{2+} в раствор. Вследствие этого гидролиз солей меди протекает на колонках, содержащих ZnO, более глубоко, чем на колонках Al_2O_3 «для хроматографии», и различие в сорбируемости Cu^{2+} и Zn^{2+} оказывается в первом случае больше, чем во втором, что позволяет на колонках, содержащих ZnO, очищать соли цинка от меди с гораздо большей полнотой, чем на колонках Al_2O_3 [2].

Выводы

1. Методом фронтального хроматографического анализа исследовалось взаимодействие водных растворов солей ($CuSO_4$, $CuCl_2$, $ZnSO_4$, $CoCl_2$) с окисью алюминия «для хроматографии» и окисью цинка.

2. Показано, что, в то время как взаимодействие растворов солей тяжелых металлов с ZnO носит объемный хемосорбционный характер, причем сорбция Cu^{2+} сопровождается переходом Zn^{2+} в раствор, на колонках Al_2O_3 «для хроматографии» процесс сорбции складывается в основном из физической адсорбции и поверхностной химической реакции, сопровождающейся образованием мало растворимых продуктов гидролиза, удерживаемых поверхностью Al_2O_3.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва
Химико-фармацевтический завод
им. Семашко
Москва

Поступила
14.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Tiede, Z. Elektrochem., 44, 586, 1938; E. Tiede, W. Schikore, Ber., 75, 586, 589, 1942.
2. А. М. Гурвич, Т. Б. Гапон, М. С. Рабинович, Хим. пром-сть, № 1, 31, 1956.
3. С. Классон, Адсорбционный анализ смесей, Госхимиздат, 1950, стр. 60.
4. Т. Б. Гапон, А. М. Гурвич, А. А. Метцлер, М. С. Рабинович, В. В. Струков, Л. А. Усатова, Авторское свидет. № 101183, 29 сентября 1953 г.
5. G. M. Schwab, K. Jockers, Angew. Chemie, 50, 546, 1937.
6. G. M. Schwab, G. Dattler, Angew. Chemie, 50, 709, 1938.
7. G. Venturello, G. Saini, Atti Acad. sci. Torino El. sci fis., mat. e nafur, 79, 288, 1943/44.
8. Т. Б. Гапон, Е. Н. Гапон, Ж. аналит. химии, 3, 203, 1948.
9. Т. Б. Гапон, Е. Н. Гапон, Успехи химии, 17, 452, 1948.
10. G. Hesse, O. Sauter, Naturwiss., 34, 251, 1947.

* Мы не рассматриваем здесь поведения так называемой «кислой» окиси алюминия, на поверхности которой OH-группы, по крайней мере частично, замещены анионами соответствующей кислоты [18, 32] и которая, кроме того, может содержать некоторое количество сорбированной соли алюминия, образовавшейся при обработке окиси алюминия кислотой [16].

11. P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins, Trans. Faraday Soc., 41, 388, 395, 400, 1945.
12. G. Siewert, H. Jungnickel, Ber., 76, 210, 1943.
13. F. Imland, W. Fischer, Naturwiss., 40, 439, 1953.
14. F. Umland, Dissertation, Techn. H., Hannover, 1953, РЖХим, 1956, 12579 Д.
15. W. Fischer, A. Kulling, Z. Elektrochem., 60, 680, 1956.
16. F. Umland, Z. Elektrochem., 60, 689, 701, 711, 1956.
17. J. D'ans, G. Heinrich, Naturwiss., 36, 317, 1949.
18. J. D'ans, D. Jänchen, Chemiker-Ztg., 79, 605, 1955.
19. G. M. Schwab, A. Issidoridis, Z. phys. Chem., B. 53, 1942.
20. G. M. Schwab, Discussions, Faraday Soc., No. 7, 170, 1949.
21. E. Hayek, F. Lorenz, Monatsh. chem., 84, 647, 1953.
22. R. Fricke, W. Neugebauer, H. Schäfer, Z. anorgan und allgem. Chem., 273, 215, 1953.
23. H. Kubli, Helv. Chim. Acta, 30, 453, 1947.
24. L. Sacconi, Discussions Faraday Soc., No. 7, 173, 1949.
25. W. Neigebauer, H. Schäfer, Z. anorgan. und allgem Chem., 273, 227, 1953.
26. H. Schäfer, W. Neugebauer, Z. anorgan und allgem. Chem., 274, 114, 1953.
27. W. Noddack, E. Bankmann, Z. Elektrochem., 58, 725, 1954.
28. H. Specker, H. Hartkamp, Naturwiss., 40, 271, 1953.
29. Е. В. Алексеевский, ЖРФ-ХО, 62, 817, 1930.
30. А. В. Раковский, К учению об адсорбции, Диссертация, М., 1913.
31. G. Venturello, A. Burdese, Ann. chimica, applicata, 41, 155, 1951.
32. W. Neugebauer, H. Schäfer, Z. anorgan. und allgem. Chem., 274, 281, 1953.
33. B. Imelik, M. Petitjean, M. Prette, Compt. rend., 238, 901, 1954; РЖХим, 1956, 32235.
34. Е. Н. Гапон, Заводск. лаборатория, № 1, 126, 1949.
35. Е. Н. Гапон, Г. М. Шуваева, Докл. АН СССР, 70, 1007, 1950.
36. О. Самуэльсон. Применение ионного обмена в аналитической химии, ИИЛ, М., 1955, стр. 126.
37. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, Е. С. Жупахина, Исследования в области хроматографии, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 5.
38. Н. А. Шилов, Л. К. Лепинь, Адсорбция электролитов и молекулярные силы, Вестн. Ломонос. физ.- хим. об-ва в Москве, 1, вып. 1, 1919.
39. А. М. Гурвич, Ж. аналит. химии, 11, 437, 1956.
40. Л. К. Лепинь, Успехи химии, 9, 533, 1940.
41. М. М. Дубинин, Успехи химии, 24, 513, 1955.
42. Н. А. Шилов, К. В. Чмутов, Z. phys. Chem., A148, 233, 1930.
43. Н. А. Шилов, Е. Г. Шатуновская, К. В. Чмутов, Z. phys. Chem., 150, 31, 1930.
44. А. В. Киселев, И. В. Смирнова, Ж. физ. химии, 23, 1018, 1949.
45. G. Siewert, H. Jungnickel, Z. anorgen und allgem., Chem., 257, 215, 220, 1948.

A FRONTAL CHROMATOGRAPHIC STUDY OF THE INTERACTION BETWEEN AQUEOUS SOLUTIONS OF ELECTROLYTES AND ALUMINIUM AND ZINC OXIDES

A. M. Gurvich (Moscow)

Summary

The interaction between aqueous salt solutions ($CuSO_4$, $CuCl_2$, $ZnSO_4$, $CoCl_2$) and aluminium oxide of the «For Chromatography» grade and zinc oxide has been studied with the aid of frontal analysis.

It has been shown that whereas the interaction of heavy metal salts with ZnO is of a spatial character, the sorption of Cu^{2+} being accompanied by transition of the Zn^{2+} ions into the solution, on Al_2O_3 «For Chromatography» columns the sorption process comprises physical adsorption and a surface reaction accompanied by the formation of difficultly soluble hydrolysis products retained on the Al_2O_3 surface.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 7

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

А. В. Панкратов и С. Я. Пшежецкий

Настоящая работа имеет целью выяснение роли цепей при фотохимическом разложении озона.

Исследования фотохимического распада озона в газовой фазе [1,3—10] показывают, что квантовый выход реакции составляет 3—6, что может иметь место, если реакция идет через короткие цепи. Развитие цепей в этом процессе возможно лишь за счет молекул кислорода, обладающих избыточной энергией, т. е. цепи должны быть энергетическими. В отсутствие цепей квантовый выход реакции не может быть больше 2, в соответствии с двумя стадиями реакции:

$$O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2 + O,$$

$$O + O_3 = 2O_2.$$

Однако то, что квантовые выходы лишь незначительно превышают 2, все же создает некоторую неопределенность в вопросе о роли цепного механизма в этой реакции.

Для выяснения этого вопроса мы исследовали некоторые закономерности фотохимического разложения озона в жидкой фазе. По-видимому, в ассоциированной жидкости создаются более благоприятные условия для передачи энергии возбуждения между молекулами, чем в газе.

Как показали С. Я. Пшежецкий, И. А. Мясников и Н. А. Бунеев [2], реакция образования озона под действием быстрых электронов на кислород проходит значительно эффективнее в жидкой фазе, чем в газообразной, что, по-видимому, связано с относительно большим участием в реакции возбужденных молекул кислорода.

Для сопоставления нами также проведены некоторые измерения в газовой фазе.

Экспериментальная часть

М е т о д и к а э к с п е р и м е н т а. Так как при распаде озона происходит увеличение числа молекул, то реакция сопровождается увеличением объема жидкости, если кислород остается в растворе. Основываясь на этом, для измерений был избран дилатометрический метод.

Кварцевая фотохимическая ячейка представляла собой параллелепипед с расстоянием между облучаемыми стенками в 1 *мм*. Ячейка была спаяна с калиброванным капилляром. В ячейке конденсировалось такое количество озона, чтобы часть капилляра была заполнена. Скорость реакции определялась по поднятию уровня жидкого озона в капилляре; измерения проводились посредством горизонтального микроскопа. Образующийся кислород всегда оставался в растворе, так как объем газовой фазы не превышал $\sim 0{,}04$ *см*³.

Ячейка с жидким озоном погружалась в прозрачный кварцевый сосуд Дьюра с параллельными стенками, заполненный жидким кислородом.

Схема установки изображена на рис. 1. Озон, получаемый из электролитического кислорода в озонаторах, конденсировался в ловушке *3*, охлаждаемой жидким кислородом. Давление озона в установке измерялось стеклянным ложечковым манометром (нуль-инструмент).

После откачки озон испарялся в установку, где измерялось его давление, и затем конденсировался в фотохимической ячейке *1*. После конденсации закрывался кварцевый кран *5*, отделяющий ячейку от остальной установки; свободный объем в капилляре *1* составлял 0,04 *см*³.

Краны смазывались фторированными углеводородами, не взаимодействующими при комнатной температуре с озоном.

Часть опытов была проведена в цельноспаянной кварцевой установке, не содержащей кранов (рис. 2). Озон последовательно перегонялся в ловушках 1, 2, 3, 4, 6; при этом производилась отпайка в местах обозначенных буквами.

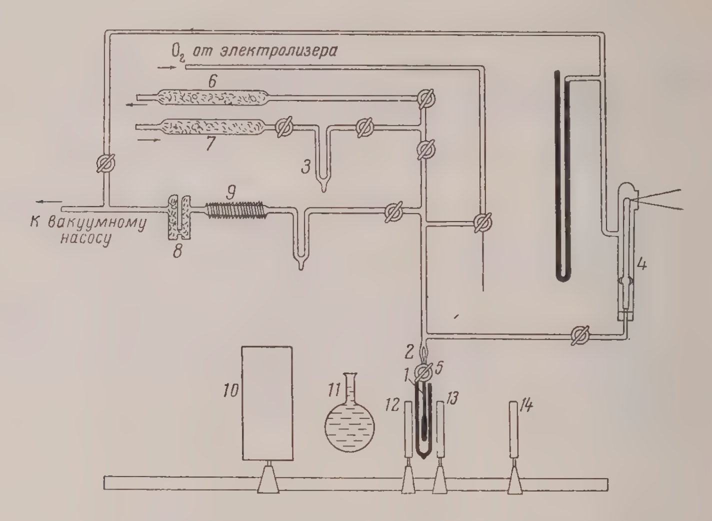


Рис. 1. Схема установки, *1* — Фотохимическая ячейка; *2* — шлиф; *3* — ловушка для конденсации озона; *4* — стеклянный манометр; *5* — кран, *6*, *7* — трубки с фосфорным ангидридом; *8* — трубки с едким натром, *9*—печка; *10* — ртутная лампа; *11* — колба с раствором светофильтра; 12 — диафрагма; *13* и *14* — термостолбик и фотоэлемент

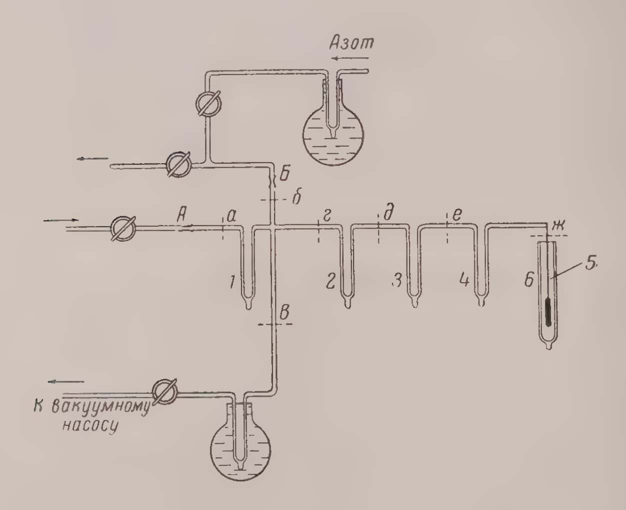


Рис. 2. Схема цельнопаянной кварцевой установки. *1*, *2*, *3*, *4* — ловушки для конденсации озона; *5* — фотохимическая ячейка; *6* — кварцевый сосуд Дюара, *а*, *б*, *в*, *г*, *д*, *е*, *ж* — положения, в которых производится отпайка

Источником света являлась ртутная лампа ПРК-2. В качестве светофильтра применялся раствор сульфатов кобальта и никеля, который пропускает линии ртутной лампы 2967, 2804, 2652, 2537 и 2483 Å. Средняя величина кванта равна 106,58 *ккал/моль*, (с ошибкой около 10%).

Измерение света проводилось фотоэлементом ФЭСС-У 10, калибровавшимся в [п]рименяемой спектральной области по термостолбику. Термостолбик калибровался по [св]ече Гефнера, в которой горел амилацетат.

Интенсивность поглощенного озоном света определялась по разности показаний [га]льванометра при измерении света, прошедшего через заполненную озоном и пустую [фо]тохимическую ячейку.

Все опыты проводились при температуре — 183° С.

Расчет количества распавшегося озона по величине прироста объема жидкости яв[л]яется простым, если молярные объемы озона и кислорода не изменяются с концентра[ци]ей раствора.

Были проведены специальные измерения и установлено, что для исследованных [ко]нцентраций растворов (от 97 до 74 мол. % озона) отклонения от аддитивности лежат [в] пределах точности измерений. Поэтому число распавшихся молей озона можно было [о]пределить из соотношения

$$m = \frac{\Delta V}{M} \frac{1}{1/\rho_{O_2} - 1/\rho_{O_3}},$$

[гд]е ΔV — увеличения объема жидкости, M и ρ — молекулярный и удельные веса.

При расчетах принимались следующие значения плотности (в $г/см^3$) при —183° С $\rho_{O_2} = 1,14$; $\rho_{O_3} = 1,57$ [11].

Результаты измерений. Для определения квантового [в]ыхода распада неразбавленного (~100%) жидкого озона были проведены [о]пыты, в которых распад проходил не более чем на 2%.

В табл. 1 приводятся результаты некоторых опытов, производившихся [н]а цельноспаянной кварцевой установке.

Таблица 1

$n = 0,67 \cdot 10^{-8}$ квантов/моль мин.

Время от начала опыта, мин.	Число распавшихся молей озона, $m \cdot 10^6$ за 10 мин.	Время от начала опыта, мин.	Число распавшихся молей озона, $m \cdot 10^6$ за 10 мин.
15	1,69	65	1,59
25	1,59	75	1,59
35	1,59	85	1,59
45	1,59	95	1,59
55	1,34		

$$\text{Квантовый выход } \gamma = \frac{1,59 \cdot 10^{-7}}{6,70 \cdot 10^{-9}} = 23,7$$

В табл. 2 приведены результаты таких же опытов в установке, содержа[щ]ей краны.

Таблица 2

$n = 3,4 \cdot 10^{-8}$ квантов/моль мин.

Время от начала опыта, мин.	Распалось молей O_3, $m \cdot 10^6$ за 5 мин.	Время от начала опыта, мин.	Распалось молей O_3, $m \cdot 10^6$ за 5 мин.
5	6,03	35	4,68
10	4,60	40	4,72
15	4,43	45	4,32
20	3,39	50	4,34
25	4,23	55	4,17
30	4,27	60	4,34

$$\gamma = \frac{4,31 \cdot 10^{-6}}{3,4 \cdot 10^{-8} \cdot 5} = 25$$

Как видно, данные полученные в этих двух установках, удовлетво рительно согласуются между собой.

В табл. 3 приведены данные одного из длительных опытов, в которо происходило значительное изменение состава раствора.

Таблица 3

$n=5{,}0\cdot10^{-8}$ квантов/моль мин. Исходное количество озона $2{,}91\cdot10^{-3}$ моля

Время от начала опыта, мин.	Число распавшихся молей, $m\cdot10^6$ за 5 мин.	Молярная доля озона		
		$m'\cdot10^6$	N_{O_3}	γ
5	9,66	7,74	0,960	—
20	6,71	5,39	0,958	26,9
35	6,22	4,97	0,940	24,8
55	6,55	5,25	0,922	26,2
70	5,27	4,20	0,912	21,0
90	5,80	4,63	0,906	23,2
115	4,45	4,40	0,900	22,0
150	5,64	4,51	0,884	22,6
170	5,18	4,16	0,875	20,7
195	5,49	4,40	0,865	22,0

Для получения растворов с меньшей концентрацией озона проводилос предварительное разложение озона нефильтрованным светом ртутной лампь в фотохимической ячейке. Данные о разложении озона в таких раствора приведены в табл. 4 и 5. Величина m' характеризует разложение, отнесен ное к постоянной интенсивности поглощенной энергии, в качестве которой принято значение $4\cdot10^{-8}$ квантов. Это отнесение обосновано наличием пря-

Таблица 4

Начальная молярная доля озона 0,805, $n=2{,}7\cdot10^{-8}$ квантов/моль мин.

Время от начала опыта, мин.	Число распавшихся молей, $m\cdot10^6$ за 5 мин.	$m'\cdot10^6$	γ
5	2,28	3,37	16,8
10	2,52	3,74	18,8
15	2,97	4,40	22,0
20	2,54	3,76	18,8
25	2,55	3,80	19,0
30	2,37	3,50	17,5
		Среднее	18,8

Таблица 5

Начальная молярная доля озона 0,715, $n=5{,}9\cdot10^{-8}$ квантов/моль мин.

Время от начала опыта, мин,	$m\cdot10^6$ за 5 мин.	$m'\cdot10^6$	γ
5	6,28	4,26	
10	5,04	3,42	17,0
15	4,60	3,13	15,6
20	4,60	3,13	15,6
25	5,04	3,42	17,0
30	5,04	3,42	17,0
		Среднее	16,4

ной зависимости между разложением и интенсивностью излучения, как это видно из дальнейшего.

На рис. 3 представлена зависимость квантового выхода от состава раствора.

Зависимость скорости реакции от интенсивности поглощенного озоном света (в квантах/моль мин.) представлена на рис. 4. Как видно на рисунке, скорость реакции прямо пропорциональна интенсивности света (при изменении интенсивности поглощенного света в 7,5 раз); квантовый выход реакции не зависит от интенсивности света.

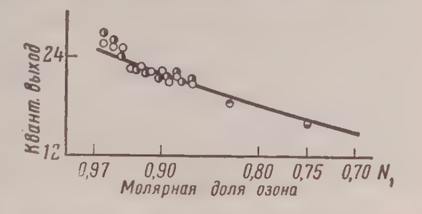


Рис. 3. Зависимость квантового выхода реакции в жидкой фазе от конденсации озона

Разложение озона в газовой фазе. Для сопоставления было измерено разложение озона в газовой фазе в той же кварцевой установке с измененной фотохимической ячейкой. Измерения производились по приросту давления газа при 20° С, определяемому стеклянным манометром.

Начальное давление газа равнялось 415 *мм* рт. ст. Озон содержал около 3% кислорода. Результаты измерений представлены на рис. 5. Опыты проводились с перерывами. За это время происходила адсорбция озона на стенках сосуда. Это проявляется в скачке давления в начальный

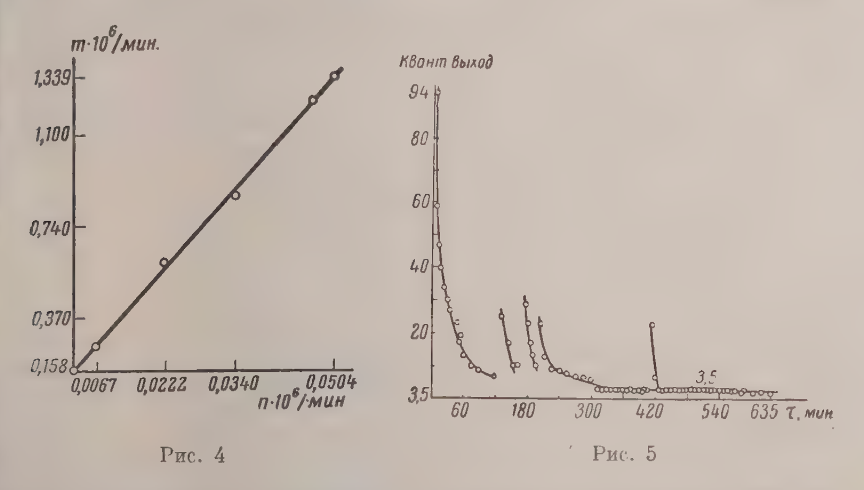


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Зависимость скорости реакции от интенсивности поглощенного света. По оси ординат: число молей разложившегося озона в минуту; по оси абсцисс: число квантов света в минуту

Рис. 5. Зависимость квантового выхода разложения озона в газовой фазе от времени

момент после включения лампы и обусловлено, по-видимому, десорбцией озона при включении света, а также, возможно, более интенсивным разложением его в адсорбционном слое.

С течением времени процесс приобретает регулярный характер (отрезок 300—600 мин.). В условиях регулярного процесса при 25% озона в газе квантовый выход составляет в среднем 3,5. По данным Шумахера [4, 5] квантовый выход при таких же концентрациях равен в среднем 2,0, по данным Хейдта [9] — 3,0.

Обсуждение результатов

Величина квантового выхода реакции, равная 25, указывает, что разложение озона в жидкой фазе представляет собой цепной процесс.

Данные о зависимости скорости и квантового выхода распада от состава озоно-кислородного раствора показывают, что кислород тормозит реакцию. На рис. 6 приводится зависимость квантового выхода фотораспада от концентрации озона в жидкой и газовой фазах (последнее по Шумахеру [5]).

На рисунке видно, что в жидкой фазе кислород сильнее тормозит реакцию, чем в газовой фазе.

Механизм фотохимического разложения озона может быть представлен следующей схемой:

$$O_3 + h\nu = O^*_2 + O, \quad (1)$$

$$O + O_3 = 2O^*_2, \quad (2)$$

$$O + O_2 + O_3 = O_3 + O_3, \quad (3)$$

$$O^*_2 + O_3 = O_2 + O_2 + O, \quad (4)$$

$$O^*_2 + O_3 = O_2 + O_3, \quad (5)$$

$$O^*_2 + O_2 = O_2 + O_2. \quad (6)$$

Уравнение скорости фотохимической реакции, соответствующее этой схеме, было выведено методом стационарных концентраций Шумахером и хорошо оправдывается для реакции в газовой фазе [5]. Если пренебречь членами, содержащими отношение $k_3/k_2[O_2]$(k — константа скорости соответствующих элементарных стадий), которые на несколько порядков меньше других величин, то уравнение Шумахера приводится к следующему простому виду:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = I\frac{a\,[O_3] + b\,[O_2]}{c\,[O_3] + b\,[O_2]}, \quad (1)$$

где I — интенсивность света,

$$a = 4 + 2\frac{k_5}{k_4}, \qquad b = \frac{k_6}{k_4}, \qquad c = \frac{k_5}{k_4} - 1.$$

Кривая на рис. 3 рассчитана по уравнению (1).

Наблюдающиеся различия в закономерностях реакции разложения озона в жидкой и газовой фазах должны быть отнесены за счет различной эффективности некоторых элементарных стадий. Бо́льшая величина квантового выхода реакции в жидкости, по сравнению с газом, связана, по-видимому, с тем, что в жидкости создаются более благоприятные условия для передачи энергии возбуждения от молекул кислорода к молекулам озона.

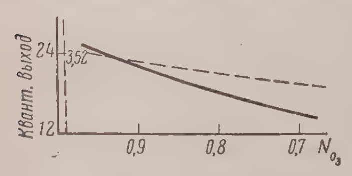


Рис. 6. Зависимость квантового выхода от молярной доли озона. Сплошная линия — реакция в жидкой фазе: пунктирная — реакция в газовой фазе 5

Несколько более сильное тормозящее действие кислорода в жидкой фазе может быть обусловлено большей эффективностью реакции 3, за счет эффекта «местных» столкновений [12] и большего числа тройных столкновений в жидкости по сравнению с газом. Малая величина квантового выхода разложения озона в газовой фазе должна быть поставлена в связь с тем, что при термическом разложении озона, цепи не проявляются сколько-нибудь заметно, и кинетика реакции может быть истолкована без представления о цепном механизме.

Выводы

1. Измерена величина квантового выхода реакции фотохимического [ра]зложения жидкого озона в ультрафиолетовом свете. В жидкой фазе [пр]и —183° С квантовый выход реакции достигает 25; с разбавлением жидкого озона кислородом квантовый выход уменьшается.

2. Величина квантового выхода реакции показывает, что фотохимическое разложение озона в жидкой фазе протекает по цепному механизму с [уч]астием возбужденных молекул кислорода.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
14.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

. Kistiakowski, Z. phys. chem., 117, 337, 1925.
. С. Я. Пшежецкий, И. А. Мясников и Н. А. Бунеев, Сб. работ по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 133.
. Schumacher, J. Amer. chem. Soc., 52, 2377, 1930.
. Schumacher, Z. Electr. angew. Chem., 38, 620, 1932.
. Schumacher. Z. phys. Chem., (b) 17, 409, 1932.
. Schumacher, Beretta, Z. phys. Chem. (B),13, 155, 1931.
. Kistiakowski, Z. phys. Chem., (B),13, 155, 1931.
. Heidt, Forbes, J. Amer. Chem. Soc., 56, 2366, 1934.
. Heidt, J. Amer. Chem. Soc., 57, 1711, 1935.
. Ritchie, Proc. Roy. Soc., L. A., 146, 818, 1932.
. Brown, Franson, J. Chem. Phys., 917, 1953.
. Franck, Rabinowith, Trans. Faraday Soc., 30, 120, 1934.

SOME CORRELATIONS IN THE PHOTOCHEMICAL DECOMPOSITION OF OZONE IN THE LIQUID PHASE

A. V. Pankratov and *S. Ya. Pshezhetskiĭ* (*Moscow*)

Summary

The photochemical decomposition of ozone in the liquid phase has been investigated [at] —183° C. For comparison measurements have also been made of the reaction in the gaseous phase.

The quantum yield in the liquid phase at —183° C attains a value of 25; in the gaseous phase at room temperature it is about 3.5. Dilution of the liquid ozone with oxygen lowers the quantum yield. The value of the yield shows that the photochemical decomposition of ozone in the liquid phase proceeds according to a chain mechanism with the participation of excited oxygen molecules. The difference in the quantum yield values of the reaction in the liquid and gaseous phases may be explained in that in the liquid phase the conditions are evidently more favorable for the transfer of energy from the excited oxygen to the ozone molecules.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ОЛОВА И ЖЕЛЕЗА В СИСТЕМАХ С ОЛОВОСОДЕРЖАЩИМИ ФЛЮСАМИ-ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

А. И. Виткин

При помощи радиоактивных изотопов Sn^{121} и аналитическими методам нами доказан факт осаждения олова на жесть из флюсов растворов и рас плавов, содержащих хлориды олова [1]. Этот факт объясняется тем, чт система Sn | флюс | Fe представляет собой короткозамкнутый гальванически элемент, направление и характер работы которого могут быть определен соответствующими измерениями электродвижущих сил и электродны потенциалов.

Для этой цели была создана специальная установка (рис. 1), состояща из электролитической ячейки, шахтной печи с терморегулирование (терморегулятор типа МРЩ-Пр-54), потенциометра ЛП-5, осциллограф типа МП-02 и соответствующей измерительной аппаратуры. Система со стояла из жидкого электрода—олова, твердого электрода — железа (жести и расплава хлоридов цинка и калия как растворителей и олова как ак тивной составляющей электролита. При выборе $ZnCl_2$ как растворител мы исходили из двух положений: во-первых, путем растворения в таки расплавах радиоактивного цинка (Zn^{65} с γ- и β-излучением) мы убе дились, что при работе элемента Sn | расплав | Fe в присутствии в расплав солей олова цинк не высаживался на катоде, и , во-вторых, согласно прак тике работы с подобными системами при смеси хлоридов металлов в рас плаве в первую очередь высаживаются металлы более благородные что соответствует положению олова и цинка в электрохимических ряда Ю. К. Делимарского [2]. Нами были проверены следующие системы Sn | $ZnCl_2$ | Fe, Sn | $ZnCl_2 \cdot SnCl_2$ | Fe, Sn | $ZnCl_2 \cdot KCl \cdot SnCl_2$ | Fe и для сравнени двух процессов лужения и цинкования: Zn | $ZnCl_2$ | Fe. Во всех случаях мы име ли дело с жидкими анодами, катодом — жестью (малоуглеродистым желе зом) и расплавом, содержащим хлориды олова. Результаты измерени э. д. с. указанных систем приведены в таблице и некоторые осциллограм

Значения э.д.с. при осциллографировании

Состав флюса	Положение точки на кривой	э.д.с., mV	Время в сек. от начала процесса	Полярность электродов		t°, C оп
				Sn	Fe	
$ZnCl_2$ 100%	макс. *А* точка *Б*	157,5 66,0	0,59 3,19	—	+	336
$SnCl_2$ 50% $ZnCl_2$ 50%	*А* *Б*	81,66 13,20	0,104 1,15	—	+	344
$ZnCl_2$ 40% $SnCl_2$ 42% KCl 18%	*А* *Б*	130,9 11,0	0,23 2,49	—	+	340
				Zn	Fe	
$ZnCl_2$ 100%	*А* *Б*	735,0 301,8	0,12 1,72	—	+	465

ы в координатах E (mV)-τ(секунды) показаны на рис. 2. Проведенные из-
рения э. д. с. показали, что во всех системах Sn |флюс| Fe олово является
нодом, а железо (жесть) катодом, на котором из электролита высаживается
лово.

Этот интересный факт высаживания более электроотрицательного
еталла на более благородный металл в растворе солей менее благород-
ого металла обнаружен еще в 1873 г. Раулем [3], а позже Тамманом [4],
оторый полагал, что менее благородный металл диффундирует в более

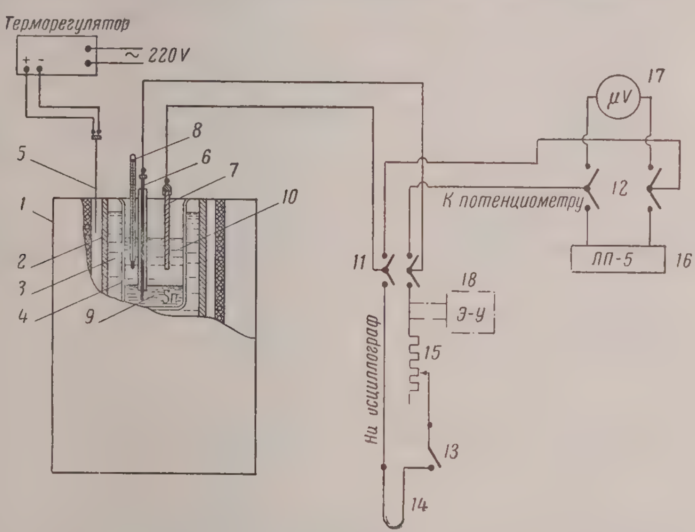


Рис. 1. Схема установки для измерения э. д. с. системы Sn|флюс| Fe: *1* — печь электрическая; *2* — термостат; *3* — термостатирующая жидкость (смесь KNO_3 и $NaNO_3$ в молекулярных соотношениях); *4* — тигель из молибденового стекла; *5* — термопара; *6* — графитовый анод в фарфоровом чехле, доходящем до олова; *7* — катод — жесть; *8* — термометр; *9* — металлическое олово; *10* — флюс; *11*, *12*, *13* — переключатели; *14* — шлейф осциллографа; *15* — магазин сопротивления; *16* — ламповый потенциометр; *17* — милливольтметр постоянного тока; *18* — электронный усилитель постоянного и переменного тока для измерения малых величин э. д. с.

благородный. Д. П. Зосимович и др. [5], исследуя работу элемента
Al | $2AlCl_3$—$3NaCl$| Cu, обнаружили, что при погружении двух металлов в
раствор или расплав соли менее благородного металла и при замыкании
образованного элемента накоротко менее благородный металл (Al) высажи-
вался на более благородный (Cu) и образовывал с ним сплав, причем с по-
вышением температуры процесс осаждения приобретал большие скорости.
В. А. Плотников и Д. П. Зосимович [6] позже назвали такие элементы
(в отличие от элементов типа Даниэля) «гальваническими элементами с
образованием сплавов». Если в элементе Zn|$ZnSO_4$| $CuSO_4$ | Cu на катоде
высаживается медь, то при исследовании работы элемента Zn | $ZnSO_4$ | Cu
на благородном металле катода (Cu) высаживался цинк с образованием
сплава Zn—Cu. То же имело место и при работе других аналогичных систем.

При объяснении этого явления В. А. Плотников и Д. П. Зосимович исходят из того, что свободная энергия процесса, вызывающего появление электрического тока, предопределяет э. д. с. системы; однако, когда не электроде образуется интерметаллическое соединение с новой кристаллической решеткой, происходит изменение свободной энергии системы, в связи с чем при замыкании элемента значение э. д. с. скачкообразно изменяется.

В работе Д. П. Зосимовича и Н. Е. Нечаева [7], посвященной выдел-нию цинка и водорода из кислых электролитов на катодах из никеля кобальта, авторы указывают на последовательность протекания процес высаживания на катоде цинка с образованием сплава и далее покрыт

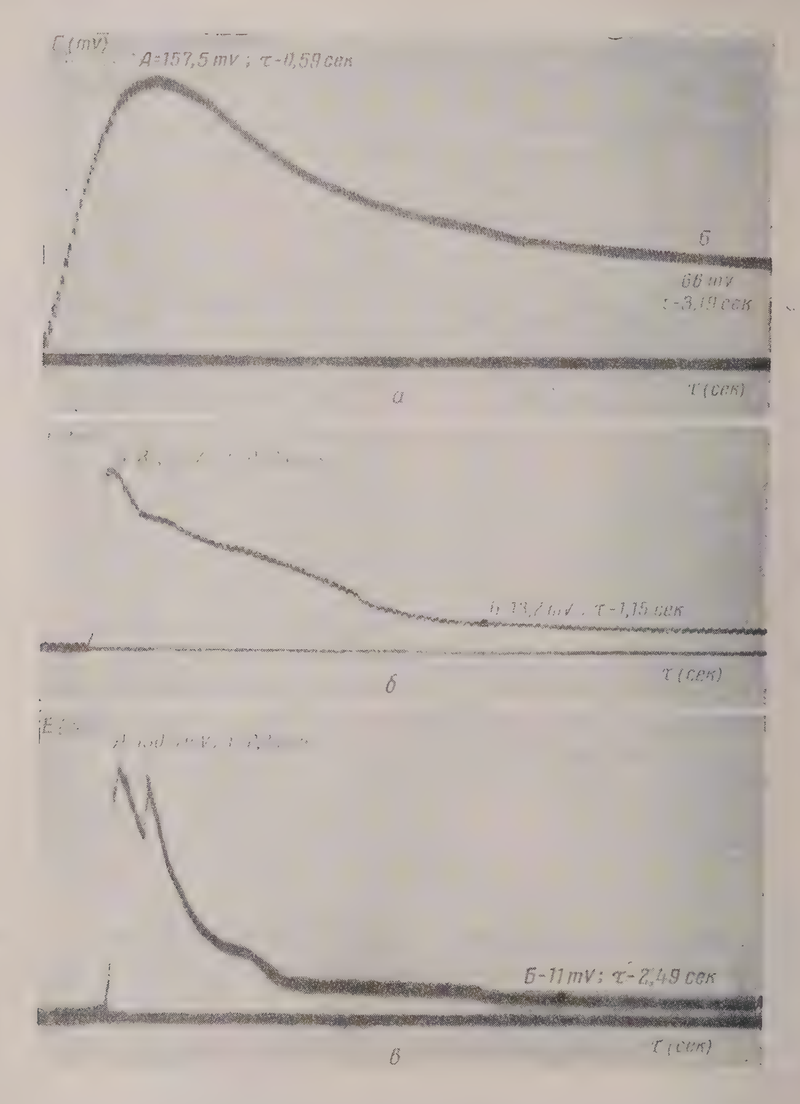


Рис. 2. Осциллограммы э. д. с. системы Sn(флюс)Fe: *а* — состав флюса 100% $ZnCl_2$. Масштаб 1 *мм* — 2,78 mV; τ — 0,0257 сек.; *б* — состав флюса 50% $ZnCl_2$+ 50% $SnCl_2$. Масштаб 1 *мм* — 2,18 mV; 1 *мм* — 0,013 сек.; *в* — состав флюса 40% $ZnCl_2$+ 60% $SnCl_2 \cdot KCl$. Масштаб 1 *мм* — 2,38 mV; 1 *мм* — 0,024 сек.

всей поверхности катода цинком, на котором уже и происходит дальнейшее выделение цинка. Снятые авторами поляризационные кривые показывают два подъема, соответствующие образованию сплава, а затем и цинкового покрытия.

Обращаясь к полученным нами осциллограммам (рис. 2), мы приходим к выводу, что система Sn | флюс | Fe является «гальваническим элементом с образованием сплавов».

При работе такого элемента в присутствии ионов олова в расплаве разность электродных потенциалов только на какие-то доли секунды остается на максимуме. Вследствие быстрого высаживания олова из расплава на катоде, катод покрывается металлом анода, и его потенциал естественно сдвигается в сторону значений потенциала анода, т. е. в сторону более электроотрицательных значений.

Вследствие достаточно высокой температуры расплава осаждаемое олово немедленно диффундирует в поверхностные слои катода с образованием промежуточного слоя [1] химического соединения Fe—Sn, кристаллизующегося в другой системе, отличной от кристаллической решетки железа. При возникновении новой структурной фазы в поверхностных слоях катода возникают скачки потенциала э. д. с., что мы и наблюдаем на кривых E—τ, все перегибы которых, очевидно, связаны с фазовыми превращениями. Кривые э. д. с. с относительно большой скоростью приближаются к оси абсцисс из-за продолжающейся диффузии высаживаемого олова в железо жести и вследствие нарастания слоя чистого олова на катоде.

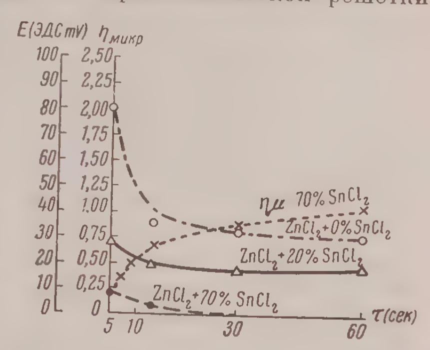


Рис. 3. Значения э. д. с. и h толщины оловянного осадка в зависимости от τ при данном флюсе-расплаве (T флюса — 360°)

Таким образом, каждая кривая E—τ характеризует не только электрохимическое состояние системы, но и фазовые структурные превращения в поверхностных слоях катода. Наряду с применением радиоактивных изотопов, рентгеновского и электронографического структурного анализа, электрохимические измерения системы в координатах E—τ, очевидно, могут сыграть свою положительную роль при изучении фазовых превращений на поверхности катода. Интересно, что чем больше содержание солей олова в расплаве, тем быстрее идет снижение э. д. с. во времени. Это объясняется скоростью высаживания олова на катоде в системе без подвода внешнего тока.

Для более длительного измерения э. д. с. системы Sn | флюс | Fe в пределах 5—60 сек. замеры проводили на потенциометре ЛП-5. На рис. 3 показаны кривые в координатах E—τ. Верхняя кривая относится к системе с условно чистым флюсом $ZnCl_2$ без искусственно введенного хлористого олова. Однако олово жидкого анода в небольших количествах переходит в расплав и из-за разряда Sn^{2+} на катоде наблюдается падение э. д. с., правда, в меньшей мере, чем при флюсах, более богатых оловом. При 70% $SnCl_2$ в расплаве уже к 30 сек. э. д. с. приближается к нулю с одновременным замедлением роста толщины оловянного покрытия на жести (катоде).

На рис. 4 показаны кривые в координатах E—c (концентрация $SnCl_2$) при $\tau = 10$ сек. Очевидно, чем больше c и, следовательно, больше скорость высаживания и толщина оловянного осадка (верхняя кривая $h\mu$), тем скорее значение потенциала катода приближается к потенциалу анода и почти прекращается работа гальванической пары Sn—Fe.

Для сопоставления полученных данных в системах с расплавами и растворами была измерена э. д. с. гальванической пары Sn—Fe в кипящем флюсе — растворе ($T \sim 250°$), по составу приближающемуся к рабочему составу флюса [12,2% Sn (по весу) и 0,5% Fe (по весу)]. При $\tau = 2$—3 сек. э. д. с. составила ~100 mV при анодном поведении олова.

Кроме того, были проведены измерения потенциалов олова и железа в насыщенных водных растворах хлоридов цинка и олова при 50° и 80°. В качестве электрода сравнения брали каломельный электрод с $E = 0{,}25$V,

погруженный в насыщенный раствор KCl. Раствор KCl при помощи электролитического ключа сообщался с испытуемым подогретым раствором, находящимся в термостате. Замеры потенциалов проводили через 10 и 60 сек. после погружения пластинки в раствор.

Как видно из рис. 3—5, закономерности электрохимического процесса аналогичны как во флюсах-расплавах, так и растворах, но скорости процессов — бо́льшие при флюсах-расплавах. Так как при измерении на ЛП-5 уловить значения э. д. с. можно было лишь через 5 сек., за это время на катоде уже успевало высадиться олово и потенциал жести изменялся в сторону более электроотрицательных значений. Поэтому первоначальные э. д. с. системы были меньшими, нежели при осциллографировании в течение первых секунд работы системы. Однако во всех случаях измерения э. д. с. показано, что процесс электрохимического высаживания олова наиболее эффективен в первый момент обработки жести во флюсе, что очень важно для условий практики лужения, когда время пребывания жести во флюсе составляет 0,2—2,0 сек.

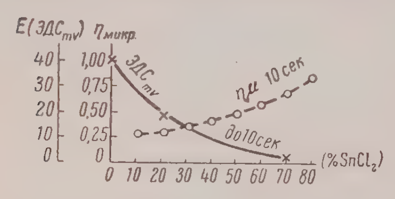


Рис. 4. Значения э. д. с. и h в зависимости от содержания $SnCl_2$ во флюсе-расплаве (T флюса —360°)

Для сопоставления двух процессов горячего лужения и цинкования интересно обратить внимание на значение э. д. с. в первый момент работы системы Zn|$ZnCl_2$|Fe, когда эти значения значительно превышали э. д. с. гальванической пары Sn—Fe (см. таблицу). Действительно, процесс высаживания цинка из флюса на стальном листе при его погружении через флюс в ванну с жидким цинком идет с большой скоростью, что и отмечалось в наших опытах.

Для полноты раскрытия процессов во флюсе следует подчеркнуть, что при оловосодержащих флюсах высаживание олова на жести идет по двум направлениям. Процесс осаждения в результате работы системы Sn | флюс | Fe—наиболее полезный, так как он не связан с переходом железа во флюс. Этот процесс идет в первые секунды и быстро затухает; он протекает во флюсе вдоль узкой зоны на жести, непосредственно примыкающей к зеркалу оловянной ванны.

На остальной поверхности жести во флюсе олово оседает преимущественно вследствие протекания реакции вытеснения с переходом железа во флюс. Скорость этого второго процесса также снижается во времени из-за образования интерметаллического слоя, замедляющего ход реакции. Однако, как показывает опыт, замедление скорости осаждения идет постепенно, не так резко, как при работе пары Sn—Fe.

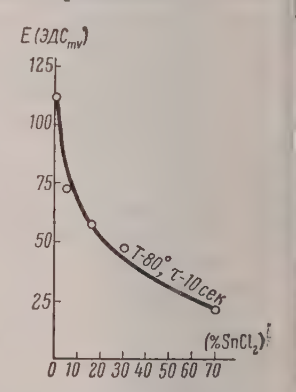


Рис. 5. Значение э.д.с. и h в зависимости от содержания $SnCl_2$ во флюсе-растворе при τ=10 сек. и T = 80°

Выводы

1. Изучена работа системы Sn |флюс| Fe; при этом установлено, что при флюсах-растворах и флюсах-расплавах олово является анодом, а железо (жесть) катодом, на котором из электролита высаживается олово.

2. При высокой температуре флюса на катоде идут процессы реактивной диффузии с образованием интерметаллического соединения $FeSn_2$, вследствие чего потенциал катода сдвигается в сторону более электро-

рицательных значений и э. д. с. системы со временем приближается нулю. Падение э. д. с. системы происходит тем быстрее, чем выше концентрация олова во флюсе.

3. Система $Zn|ZnCl_2|Fe$ работает аналогично системе Sn|флюс|Fe при одном поведении цинка и его высаживании на железном катоде.

Центральный институт
чёрной металлургии
Москва

Поступила
15.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Виткин, Изв. АН СССР, № 5, 1956.
2. Ю. К. Делимарский, Ж. физ. химии, 29, 28, 1955.
3. Rault, c. r., 1873.
4. G. Tamman, L. anorgan. und allgem. Chem., 125, I, 1920.
5. Д. П. Зосимович, М. В. Бучковский, А. М. Бренайзен, Зап. ин-та химии АН УССР, 3, 237, 1936.
6. В. А. Плотников, Д. П. Зосимович, Докл. АН СССР, 20, 1938
7. Д. П. Зосимович, Н. Е. Нечаев, Докл. АН СССР, 109, 1956.

THE ELECTROMOTIVE FORCES AND ELECTRODE POTENTIALS OF TIN AND IRON IN SYSTEMS WITH TIN CONTAINING FLUX ELECTROLYTES

A. I. Vitkin (Moscow)

Summary

In the report the systems Sn/flux/Fe are considered. In order to determine the character and direction of the work of such systems the emf and electrode potentials have been measured. The measurements have shown that in the galvanic cell sin/flux/Fe tin is the anode, whereas iron (plate) is the cathode on which tin from the electrolyte is deposited. Hence on close circuiting the cell the electrode potential difference is at its maximum value only for a fraction of a second, after which owing to the shift of the cathodic potential to the negative the emf falls. At the high temperature of the flux diffusion processes during the precipitation of the tin on the cathode are quite rapid, forming the intermetallic compounds $FeSn_2$ of a new crystal structure.

Measurement of the emf and electrode potentials of tin and iron in systems with tin containing electrolytes were carried out with respect to the duration of the process and the concentration of the tin chlorides. It was shown that in molten fluxes the process of tin deposition on the cathode is more rapid than when the flux is in the form of a solution. Measurements of the emf of the system $Zn/ZnCl_2/Fe$ characterize the work of the flux during thermal zinc plating. In this case the emf is considerably above that of Sn — Fe galvanic pairs.

ОСМОТИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТЕЙ RbCl, CsCl И KJ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

Л. Л. Макаров, К. К. Евстропьев и Ю. Г. Власов

Для термодинамического исследования гетерогенных равновесий солевых системах необходимо знание коэффициентов активностей сол при высоких концентрациях растворов вплоть до насыщения. Так как в л тературе, посвященной этому вопросу, для RbCl и KJ осмотические коэф фициенты и коэффициенты активностей в их водных растворах приведен для интервала моляльностей от 0 до 4,5—5 [2,5], а для CsCl до 11,0[5 то наша задача — определение этих величин для более концентрирова ных растворов при 25°.*

Теоретическая часть

Если электролит в водном растворе при концентрации m (в молях 1000 г H_2O) диссоциирует на ν ионов, из которых ν_+ и ν_- соответствен катионов и анионов, то средняя ионная моляльность

$$m_\pm = (\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} m. \quad (1)$$

Химический потенциал растворенного электролита задается в форм

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT\ln a_2 = \mu_2^0 + \nu RT \ln m_\pm\gamma_\pm. \quad (2)$$

где $\gamma_\pm$ — средний ионный «практический» коэффициент активности:

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}. \quad (3)$$

«Практический» осмотический коэффициент φ определяется равенством:

$$\mu_1 = \mu_1^0 - \Phi RT\,\frac{\nu m}{55{,}51}. \quad (4)$$

С другой стороны, химический потенциал растворителя может быть вы ражен в форме, аналогичной уравнению (2):

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT\ln a_1. \quad (5)$$

Приняв, что $a_1 = p/p_0$, где p — давление пара воды над исследуемы раствором, p_0 — то же над чистой водой, имеем следующее соотноше ние:

$$\lg_{10} a_1 = \lg_{10}\frac{p}{p_0} = -\frac{\Phi\nu m}{55{,}51\cdot 2{,}303} = -0{,}007824\nu m\Phi. \quad (6)$$

Возможность определения активности растворенного вещества по ак тивности растворителя, и наоборот, дается известным уравнение

* Так как в литературе, посвященной этому вопросу, для RbCl и KJ осмотич кие коэффициенты активностей в их водных растворах приведены для интервала м ляльностей от 0 для 4,5—5 [2,3], а для CsCl до 11,0 [5], то наша задача — определени этих величин для более концентрированных растворов при 25°.

Гиббса — Дюгема:

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{i=1}^{n} x_i d\mu_i = 0, \\ &\text{или} \\ &\sum_{i=1}^{n} x_i d\ln a_i = 0 \end{aligned}\right\}, \qquad (7)$$

где n — число компонентов раствора.

Для бинарных растворов сильных электролитов уравнение (7) целесообразно преобразовать:

$$\frac{1000}{M_1} d\ln a_1 + \nu m d\ln \gamma_\pm m = 0$$

(имеются в виду 1 — 1 электролиты, для которых $m_\pm = m$).

Определив $d\ln a_1$ из (6), получим уравнение в форме, удобной для интегрирования:

$$-d\Phi - \frac{\Phi}{m} dm + d\ln m + d\ln\gamma_\pm = 0. \qquad (8)$$

Откуда, если проинтегрировать от $m = 0$ до m:

$$\ln\gamma_\pm = \Phi(m) - \Phi(0) - \int_0^m (1 - \Phi)\, d\ln m. \qquad (9)$$

Трудности, связанные с нахождением интеграла, легко обходятся, если имеются значения $\gamma_\pm$ для некоторой концентрации электролита m_a. Тогда

$$2{,}303 \lg_{10} \frac{\gamma_\pm(m)}{\gamma_\pm(m_a)} = \Phi(m) - \Phi(m_a) - \int_{m_a}^{m} \frac{1-\Phi}{m}\, dm. \qquad (10)$$

Таким образом, если получены значения активностей воды для высоких концентраций электролитов, то при использовании уже имеющихся в литературе данных легко рассчитываются искомые величины $\gamma_\pm$.

Экспериментальная часть

Для определения активности воды a_1 использовался изопиестический метод, наиболее совершенная форма которого предложена Робинзоном и Синклером [1]. Надежность результатов, полученных по этому методу, достаточно подробно обсуждается Харнедом и Оуэном [2]. Принципиальная схема нашего вакуумного эксикатора представлена на рисунке.

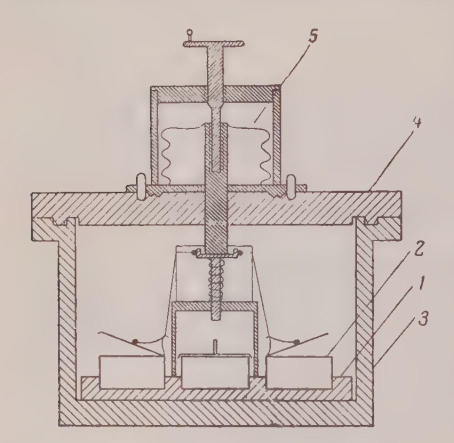
В медную никелированную пластину *1* толщиной 20 *мм* плотно вставляют четыре серебряных бюкса *2* с крышками, управляемыми извне без нарушения вакуума в системе. Это дает возможность посредством закрытия бюксов до сообщения эксикатора с атмосферой предохранить исследуемые растворы от попадания в них капель масла и воды, а также частичек пыли.

Предварительные опыты показали, что при данных концентрациях растворов ($m > 3$) можно с успехом пользоваться стеклянными бюксами. Это практически не снижает точности эксперимента, но создает значительные удобства в работе. Поэтому в описываемой работе растворы помещали в стеклянные бюксы с притертыми крышками, а серебряные использовали лишь в качестве удобной вторичной оболочки с управляемой извне крышкой.

Пробы стандартных и исследуемых растворов взвешивали в стеклянных бюксах и помещали в серебряные бюксы вакуумного эксикатора. Стеклянные крышки снимали, серебряные бюксы переводили в рабочее положение и из системы эвакуировали воздух. Вакуумный эксикатор помещали в водяной термостат с двойными стенками, между которыми циркулировала вода от ультратермостата ТС-15 при 25±0,01°С. Всю систему с целью перемешивания растворов приводили в колебательное движение (6 *кол/мин*). С той же целью в растворы помещали стеклянные шарики диаметром 5 *мм*. После установления равновесия (в наших опытах через трое суток) серебряные бюксы при помощи специального сильфонного устройства закрывали, эксикатор сообщался с атмосферой, крышку его снимали и вкладная пластина извлекалась.

В результате взвешивания стеклянных бюксов с притертыми крышками определяли концентрации растворов, находящихся в изопиестическом равновесии (равенство активности воды во всех растворах). Все операции взвешивания проводили при 25±0,1°.

Активность воды определяли по калибровочным кривым, построенным по табличным данным [3, 4] для стандартных растворов. В качестве последних в настоящей работе использовали растворы NaCl до $a_{H_2O} = 0{,}750$ и растворы $CaCl_2$ для $a_{H_2O} < 0{,}75$. Погрешность в определении активности воды оценивается в 0,05%.



Принципиальная схема вакуумного эксикатора: *1* — вкладная пластина; *2* — серебряный бюкс; *3* — котел эксикатора; *4* — крышка эксикатора; *5* — сильфонное устройство

Расчеты коэффициентов активностей производились по формуле (10). Величину

$$\int_{m_a}^{m} \frac{1-\Phi}{m}\, dm$$

находили графическим интегрированием (определением площади, ограниченной кривой $\frac{1-\Phi}{m} = f/m$, осью m и пределами интегрирования).

Осмотические коэффициенты Φ вычисляли по формуле (6).

В работе использовали соли KJ, NaCl и $CaCl_2$ марки х. ч., перекристаллизованные из дважды дистиллированной воды, и соли RbCl и KJ, приготовленные следующим образом: соли $RbNO_3$ или $CsNO_3$ заводской марки переводили в перхлораты осаждением хлорной кислотой; осадок тщательно отмывали разбавленным раствором $HClO_4$, сушили и прокаливали до плавления с целью переведения перхлоратов в хлориды. Полученные таким образом RbCl и CsCl перекристаллизовывали из дваж-

Осмотические коэффициенты Φ и коэффициенты активности $\gamma_\pm$ для RbCl, CsCl и KJ в водных растворах при 25°

m	RbCl		CsCl		KJ	
	Φ	$\gamma_\pm$	Φ	$\gamma_\pm$	Φ	$\gamma_\pm$
3,0	0,916	0,536	0,879	0,478	0,990	0,652
3,5	0,928	0,536	0,889	0,474	1,006	0,662
4,0	0,941	0,538	0,900	0,473	1,021	0,673
4,5	0,952	0,541	0,912	0,473	1,032	0,683
5,0	0,961	0,543**	0,924	0,475	1,052	0,699
5,5	0,971	0,547	0,938	0,478	1,068	0,715
6,0	0,981	0,551	0,950	0,482	1,085	0,[illegible]32
6,5	0,992	0,556	0,962	0,486	1,100	0,749
7,0	1,002	0,562	0,974	0,490	1,114	0,765
7,5	1,014	0,569	0,981	0,493	1,127	0,781
7,78*	1,021	0,573	—	—	—	—
8,0			0,989	0,496	1,140	0,[illegible]99
8,5			0,996	0,499	1,154	0,817
8,98*			—	—	1,168	0,836
9,0			1,002	0,503		
9,5			1,007	0,506		
10,0			1,012	0,509		
10,5			1,016	0,511		
11,0			1,020	0,514		
11,4*			1,024	0,516		

* Насыщенные растворы соответствующих солей.

** Табличное значение [3] соответствовало 0,546, наше значение передает закономерность лучше.

Примечание. Чертой в таблице отделены данные из [3] от наших.

ы дистиллированной воды, после чего они были готовы к употреблению. Аргентометический весовой анализ на Cl^- показал, что содержание примесей в конечных реактивах не превышало 0,1%.

Растворы NaCl, RbCl, CsCl и KJ готовили весовым способом из тщательно просушенных при 220° солей, растворы $CaCl_2$— из водного раствора $CaCl_2$ определенной концентрации.

Изопиестический метод был применен также для определения растворимости исследуемых солей. С этой целью, кроме бюксов со стандартными и испытуемыми ненасыщенными растворами, в эксикатор помещали бюксы с заведомо насыщенными растворами, содержащими избыток соли. В этом случае процесс установления равновесия водился к переходу воды через газовую фазу из бюксов с ненасыщенными растворами бюксы с насыщенными растворами. Соответственно подбирали и состав стандартного раствора. Переход воды заканчивался после того, как все растворы исследуемой соли становились насыщенными. Моляльная растворимость легко рассчитывалась после взвешивания бюксов.

Результаты определений помещены в таблице.

Выводы

1. Изопиестическим методом определены осмотические коэффициенты RbCl, CsCl и KJ в водных растворах при 25° С для высоких концентраций, вплоть до насыщения.

2. На основании полученных экспериментальных данных вычислены среднеионные коэффициенты активностей $\gamma_{\pm RbCl}$, $\gamma_{\pm CsCl}$ и $\gamma_{\pm KJ}$ для того же интервала концентраций растворов при 25°.

3. Изопиестическим методом определены растворимости RbCl, CsCl и KJ в воде при 25°.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 15.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Robinson, D. A. Sinclair, J. Amer. Chem. Soc., 56, 1830, 1934.
2. Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, 1952.
3. R. A. Robinson, R. H. Stokes, Trans. Faraday Soc., 45, No 319, 612, 1949.
4. R. H. Stokes, Industr. and Engng. Chem., 41, No 9, 2013, 1941.
5. R. A. Robinson, J. Amer. Chem. Soc., 74, 6035, 1952.

THE OSMOTIC AND ACTIVITY COEFFICIENTS OF RbCl, CsCl AND KJ IN HIGHLY CONCENTRATED AQUEOUS SOLUTIONS

L. L. Makarov, K. K. Evstrop'ev* and *Yu. G. Vlasov* *(Leningrad)

Summary

In this report a description is given of the isopiestic method of vapor pressure measurement. With the aid of this method determinations have been made of:

1) the solubility of RbCl, CsCl and KJ at 25° C, being 7.78, 11.41 and 8.89 *moles*/1000*g* H_2O respectively;

2) the osmotic and activity coefficients of RbCl, CsCl and KJ from 5.0 or 5.5 *M*/1000*g* H_2O to saturated solutions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 7

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СКОРОСТЬ ДИФФУЗИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ ЖЕЛЕЗО

А. И. Оше

Известно, что добавки ряда поверхностно-активных веществ сильно влияют на скорость проникновения электролитического водорода в металлы и, в частности, в железо. Относительно механизма этого влияния в литературе отсутствует единая точка зрения.

Одни исследователи объясняют действие поверхностно-активных веществ их влиянием на концентрацию адсорбированного поверхностью металла атомарного водорода [1]; другие — влиянием последних на энергию активации процесса проникновения электролитического водорода, являющуюся функцией энергии связи металл — водород [2]. Согласно представлениям, развиваемым в упомянутых работах, основанных на предположении, что перенапряжение водорода на металле определяется стадией рекомбинации адсорбированного атомарного водорода, увеличивать скорость проникновения могут лишь добавки, повышающие перенапряжение водорода. Однако в ряде работ было показано, что в общем случае такой зависимости не существует [3—6]. Так, З. А. Иофа и Э. И. Ляховецкая [3], а также И. А. Багоцкая и А. Н. Фрумкин [4], наблюдали в присутствии повышающего перенапряжение сульфата тетрабутиламмония в сочетании с KBr резкое уменьшение скорости проникновения водорода в железо. З. А. Иофа и Э. И. Ляховецкая объяснили эти данные тем, что уменьшение скорости наводороживания связано с уменьшением концентрации адсорбированного атомарного водорода из-за ускорения его удаления по механизму электрохимической десорбции, а увеличение перенапряжения — с замедлением скорости разряда, определяющей собой перенапряжение на железе. И. А. Багоцкая и А. Н. Фрумкин высказали предположение, что проникновение водорода в металл происходит в наиболее активных точках его поверхности, которые блокируются адсорбирующимися веществами в первую очередь. что вызывает замедление проникновения.

Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал не дает возможности окончательно остановиться на определенном механизме влияния поверхностно-активных добавок. Поэтому необходимо дальнейшее накопление экспериментального материала по этому вопросу.

Целью настоящей работы явилось одновременное исследование влияния поверхностно-активных добавок и ионов разного знака заряда на скорость диффузии электролитического водорода через железные мембраны и на перенапряжение водорода на железе. Из неорганических добавок нами были выбраны анионы галоидов; из органических — в качестве молекулярного незаряженного соединения камфара $C_6H_{10}O$, анион β-нафталинсульфоновой кислоты $C_{10}H_7O_3S^-$ и катион тетрабутиламмония $\{(C_4H_9)_4N\}^+$.

Экспериментальная часть

М е т о д и к а. Методика работы была подобна методике, применявшейся в работе И. А. Багоцкой и А. Н. Фрумкина [4]. Железная мембрана зажималась в плоском шлифе между двумя сосудами*. Видимая рабочая односторонняя поверхность мембраны составляла 1 *см*^{2}. Для обеспечения герметичности и предотвращения электролитического контакта между обеими сторонами мембраны края плоского шлифа смазывались вакуумной смазкой. Специальными опытами было показано, что смазка не влияет на перенапряжение водорода на железе. Одна сторона мембраны (будем в дальнейшем называть ее поляризационной) поляризовалась катодно при помощи вспомогательного анода,

* Считаю своим долгом поблагодарить стеклодува П. В. Щёлкова за конструирование и изготовление сложной стеклянной ячейки, в которой проводились измерения.

деленного от основного сосуда двумя фильтрами, препятствующими проникновению анодного сосуда продуктов электролиза. Часть возникающего при электролизе во-рода проникала в железо, диффундировала через него и выделялась с противополож-й (диффузионной) стороны мембраны в ячейку, заполненную раствором 0,1 N Cl + 0,05 N KBr + $5 \cdot 10^{-3}$ $N\{C_4H_9)_4N\}_2SO_4$. Сульфат тетрабутиламмония с KBr одился для уменьшения коррозии железа в кислоте. Количество диффундирующего дорода измерялось по продвижению мениска раствора в горизонтальной бюретке на деления 0,01 *см*^{3}). Для измерения потенциала поляризационной и диффузионной орон мембраны к ним подводились капилляры Луггина от вспомогательных электро-в сравнения (водородный электрод в том же растворе, что и измеряемый электрод).

Мембраны изготовлялись из спектрально чистого железа в виде диска диаметром *см* и толщиной 0,07—0,08 *мм*. Мембраны обезжиривались бензолом, свободным от офена, зачищались тонким стеклянным порошком, кипятились 10—15 мин. в крепкой елочи и многократно промывались водопроводной, а затем дважды перегнанной водой. ысушенная мембрана помещалась в ячейку из кварцевого стекла, где прокаливалась ачала в атмосфере водорода в течение 2 час. при 600° С, водород откачивался, и при прерывном откачивании мембрана прокаливалась еще час при 860° С и охлаждалась комнатной температуры.

Растворы, применявшиеся в наших опытах, готовились на дважды перегнанной де. Растворы кислот готовились из дважды перегнанных концентрированных кислот. еорганические соли трижды перекристаллизовывались из солей квалификации «х.ч.» прокаливались в течение 1—2 час. на воздухе (KCl и KBr — при 600—500° С) ил-токе водорода (KJ — при 400° С). Органические вещества также перекристаллизо-вались два-три раза; β-нафталинсульфоновая кислота — из воды, тетрабутиламмо-ий-сульфат — из бензола. Камфара очищалась двукратным сублимированием. О чисто-органических реактивов судили по их точке плавления.

Температура раствора в поляризационной ячейке поддерживалась равной 20 ± 0,5° С, для чего прибор погружался в водяной термостат.

Опыты проводились следующим образом. В наполненную водородом диффузионную ейку из сосуда для предварительного насыщения перекачивался насыщенный водо-дом раствор 0,1 N KCl + $5 \cdot 10^{-3}$ $M\{(C_4H_9)_4N\}_2SO_4$ + 0,05 N KBr, и прибор остав-лся на 15—17 час, в течение которых потенциал диффузионной стороны принимал стоянное значение. По мениску раствора в горизонтальной бюретке контролировались рметичность прибора и скорость саморастворения железа. После этого в наполненную дородом поляризационную ячейку вводился насыщенный водородом раствор 1 N $_2SO_4$. В момент соприкосновения мембраны с раствором на электрод накладывалась атодная поляризация током 30—100 mA/*см*^{2}, и через каждые 10 мин. при помощи ка-дного вольтметра измерялись перенапряжение водорода на поляризационной стороне ембраны, η, и количество водорода, продиффундировавшее за 10 мин., v. В течение его опыта через раствор в поляризационной ячейке пропускался водород. Через —3 часа скорость диффузии принимала значение, которое, как показали контрольные ыты, в серной кислоте сохранилось постоянным по крайней мере в течение 5—6 час., соляной кислоте оно немного уменьшалось. После установления стационарной скоро-и диффузии в поляризационную ячейку добавлялся насыщенный водородом раствор N H_2SO_4, содержащий исследуемую добавку, и измерение η и v продолжалось. Раствор J для предотвращения окисления ионов йода кислородом воздуха насыщался водоро-м и лишь после этого вводился в поляризационную ячейку, содержащую кислоту.

Результаты измерений. На рис. 1—3 и в табл. 1 приведе-ы результаты измерений скорости диффузии и η на железе, поляризуе-ом катодно в 1 N H_2SO_4 током 30 mA при введении солей галоидов в 1 N онцентрации. Измерявшееся нами перенапряжение на диффузионной тороне мембраны на рисунках не приводится, так как, в согласии с дан-ыми И. А. Багоцкой и А. Н. Фрумкина [4], оно оказалось не зависящим т скорости диффузии. Как видно из рисунков, при добавлении соли

Таблица 1

Влияние солей галоидов на скорость диффузии электролитического водорода через железо и на η на нем при катодной поляризации током 30 mA/*см*^{2} в 1 N H_2SO_4

Соль	Концентра-ция, N	v_1/v_0	Δt, мин.	v_2/v_0	$\Delta\eta$, V
KCl	1	1,55	380 ± 60	⩾1,0	0,14
KBr	1	1,58	190 ± 60	0,95	0,16
KJ	1	1,82	100 ± 10	0,76	0,19
KJ	0,1	1,50	100 ± 20	0,80	0,16
KJ	0,01	1,13	30 ± 5	0,84	0,12

галоида скорость диффузии во времени проходит через максимум, а непрерывно увеличивается.

В таблице, данные в которой являются средними из 3—4 опытов, приве[д]ны следующие величины: v_1/v_0— отношение наибольшей скорости диффуз[ии] в присутствии добавки, v_1, к стационарной скорости диффузии в чист[ой] кислоте, v_0; Δt — промежуток времени от введения соли галоида до м[о]-

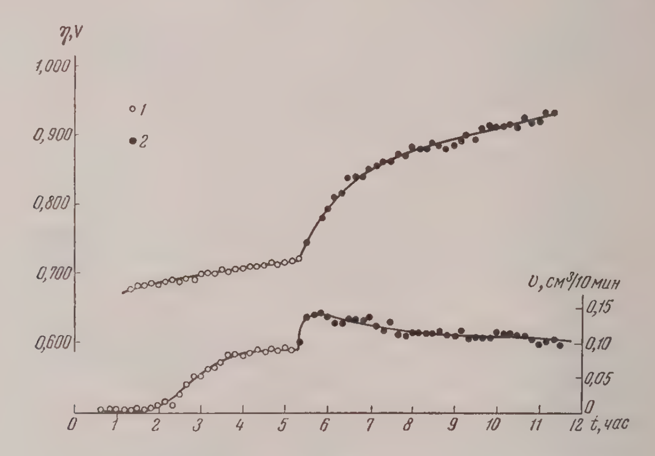


Рис. 1. Изменение во времени скорости диффузии (нижняя кривая) и перенапряжения водорода (верхняя кривая) на Fe: *1*—1 *N* H_2SO_4; *2*—1 *N* H_2SO_4 + 1 *N* KCl

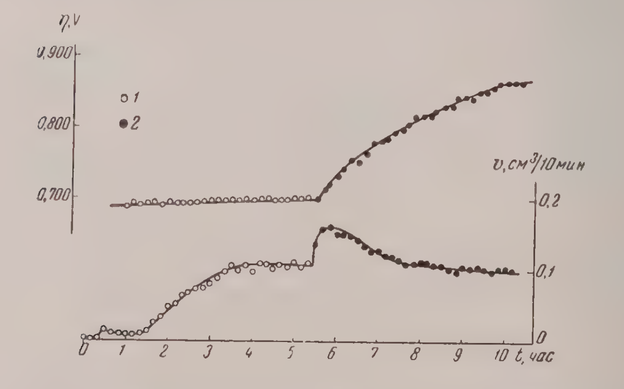


Рис. 2. Измерение во времени скорости диффузии и перенапряжения на Fe: *1* — 1 *N* H_2SO_4; *2* — 1 *N* H_2SO_4 + 1 *N* KBr

мента, когда скорость диффузии, пройдя максимум, становится равно[й] скорости диффузии в чистой кислоте; v_2/v_0— отношение скорости диффу[зии], установившейся в присутствии добавки после прохождения макси[му]ма, v_2, к v_0; $\Delta\eta$ — максимальное увеличение η в присутствии добавки. Из таблицы и рисунков видно, что влияние ионов галоидов закономерн[о] изменяется в последовательности Cl^-, Br^-, J^-: величина отношения v_1/v_0 возрастает; максимум скорости диффузии становится все более остры[м] (Δt уменьшается); стационарная скорость диффузии в случае Cl^- остает[ся] больше стационарной скорости диффузии в чистой кислоте, в случа[е] Br^- — примерно равна ей и в случае J^- — заметно меньше ее; $\Delta\eta$ увели[ч]ивается в последовательности Cl^-, Br^-, J^-. В случае J^- в наших опыта[х]

проходило во времени через максимальное значение, после чего наблюдался медленный спад его.

Влияние концентрации галоида на скорость диффузии изучалось на примере KJ. Результаты опытов представлены на рис. 3—5 и в табл. 1. Из рисунков и таблицы видно, что с ростом концентрации KJ его действие усиливается (v_1/v_0, Δt и $\Delta\eta$ увеличиваются, а v_2/v_0 уменьшается).

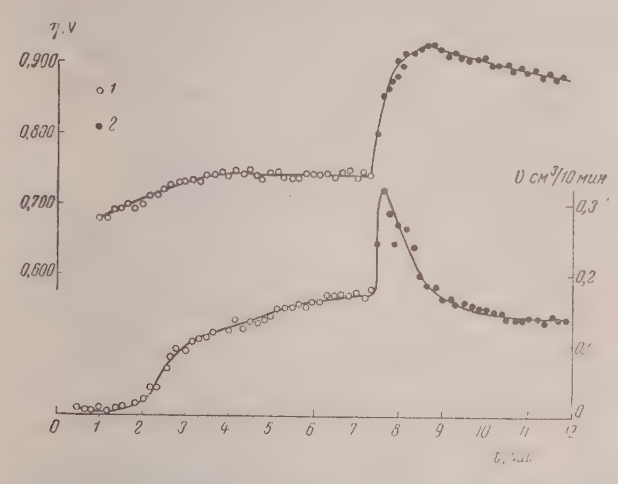


Рис. 3. Изменение во времени скорости диффузии и перенапряжения на Fe: *1* — 1 *N* H_2SO_4; *2* — 1 *N* H_2SO_4 + 1 *N* KJ

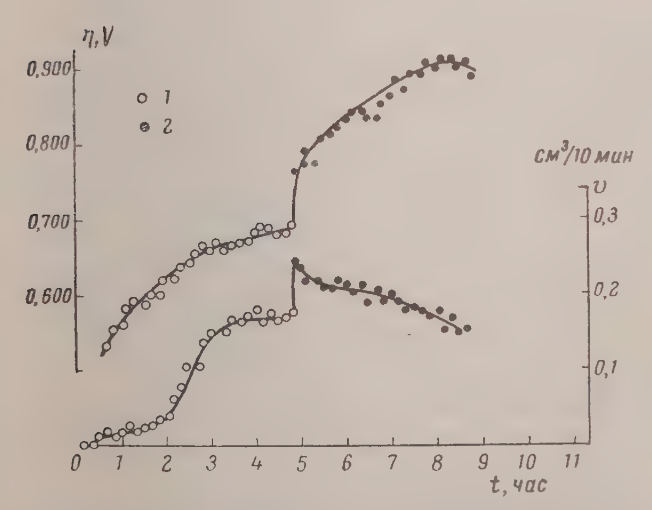


Рис. 4. Изменение во времени скорости диффузии и перенапряжения на Fe: *1*—1 *N* H_2SO_4; *2*—1 *N* H_2SO_4 + 0,1 *N* KJ

Следует отметить, что прохождение через максимум скорости диффузии в присутствии солей галоидов нельзя объяснить антагонистическим действием ионов и образовавшихся из них молекул галоидов. В случае Cl^- и Br^- образование Cl_2 и Br_2 в наших условиях совершенно невозможно. Для случая J^-, как показали специальные опыты, введение в раствор вместе с KJ следов J_2 приводит вместе с увеличением скорости диффузии к резкому снижению (а не к повышению) перенапряжения, которое затем, по мере

восстановления J_2, постепенно исчезает. Этот факт находится в согласи с данными В. В. Лосева.

Влияние на скорость диффузии концентрации кислоты при постоянно концентрации галоида изучалось на примере 0,1 N KJ в H_2SO_4 0,2 N 1,0 N и 5,0 N концентрации. Было установлено, что действие KJ с росто концентрации кислоты увеличивается.

Наши опыты с анионами галоидов производились в приборе из электр вакуумного стекла. Впоследствии было обнаружено, что из этого стекл

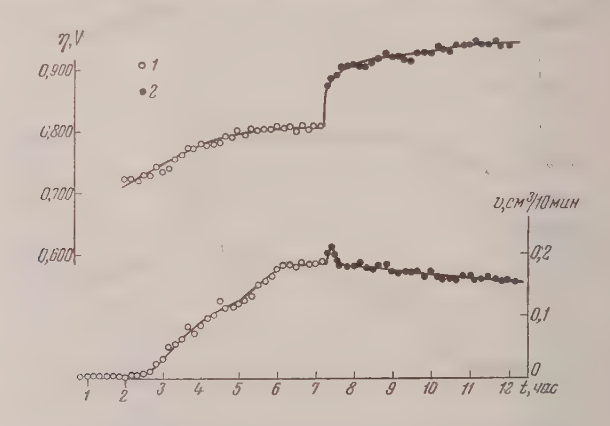


Рис. 5. Изменение во времени скорости диффузии и перенапряжения на Fe: *1*—1 N H_2SO_4; *2*—1 N H_2SO_4 + 0,01 N KJ

вымывается какая-то примесь, увеличивающая скорость проникновени и η на железе (по-видимому, мышьяк*). Поэтому в опытах с органически ми добавками мы перешли к работе в приборе из стекла пирекс. Контроль ные опыты по влиянию галоидов на η и на скорость диффузии, проведенны в приборе из стекла пирекс, качественно подтвердили правильность ре зультатов, полученных ранее в приборе из электровакуумного стекла**. В приборе из стекла пирекс скорость диффузии в чистой кислоте была зна чительно меньшей по величине, что затрудняло измерения и заставил перейти к работе при плотности тока 100 mA/$см^2$.

Результаты опытов по влиянию органических добавок представлены в табл. 2 и на рис. 6—8. В наших условиях все органические добавки не влияли заметно на скорость проникновения электрического водорода в железо и почти не влияли на перенапряжение водорода. Однако если добавки вводились в раствор в сочетании с галоидной солью, то они оказывали заметное действие. Как можно видеть из табл. 2 и рисунков, эти вещества, несмотря на различие их природы и знака заряда, действовали

* Полярографический анализ раствора 1N H_2SO_4, находившегося двое суток в контакте с осколками электровакуумного стекла, показал присутствие в нем примеси, потенциал восстановления которой находится в области от —0,6 до —0,7 V. Учитывая состав электровакуумного стекла, мы предположили, что этой примесью является As, потенциал восстановления которого лежит как раз в этой области потенциалов. Предельный ток восстановления примеси был порядка тока заряжения; следовательно, ее концентрация в таком, стоявшем двое суток растворе, не превышала $1 \cdot 10^{-5}$ N.

** Скорость диффузии в приборе из стекла пирекс при введении соли галоида также проходила через максимум. Через максимум в этом же приборе скорость диффузии проходила и в том случае, если соль галоида добавлялась после введения в раствор As_2O_3 в концентрации примерно $1 \cdot 10^{-9}$ N (в расчете на раствор). В присутствии мышьяка в такой небольшой концентрации скорость диффузии была очень велика (до 1 $см^3$/10 мин. с 1 $см^2$ поверхности железа). Такая большая чувствительность метода может найти применение для обнаружения очень малых количеств этого яда.

динаково: усиливали действие галоида. Если органические добавки вводились в раствор, после того как скорость диффузии в присутствии соли галоида проходила через максимум, они дополнительно уменьшали скорость диффузии и увеличивали перенапряжение. Камфара, вследствие ее

Таблица 2

Влияние органических добавок в отсутствие и при наличии анионов галоидов на скорость диффузии электролитического водорода через железо и на η на нем при $i = 100$ mA/$см^2$ в 1 N H_2SO_4

Добавка	v_2/v_0	$\Delta\eta, V$
Камфара (насыщенный раствор)	1	0,015
Камфара (насыщенный раствор) + + 1 N KJ	0,3	0,670
0,02 $N\{(C_4H_9)_4N\}_2SO_4$	1	0,0
0,02 $N\{(C_4H_9)_4N\}_2SO_4$ + 1 N KBr	0,35	0,23
0,02 N $C_{10}H_8O_3S$	1	0,015
0,02 N $C_{10}H_8O_3S$ + 1 N KBr	0,51	0,20

лохой растворимости, обычно вводилась заранее, до введения галоидной оли, в этом случае наблюдалось также значительно большее, чем при действии одной соли галоида, увеличение скорости диффузии и перенапряжение водорода. У других добавок этот эффект был выражен настолько нечетко, что мы не сочли озможным его привести.

В присутствии органического вещества в сочетании с солью галоида наблюдались значительные колебания потенциала. Последнее следует объяснить, по-видимому, ухудшением в этом случае смачиваемости поверхности железа раствором и увеличением прилипания пузырьков водорода, частично экранирующих электрод, что приводит к увеличению реальной плотности тока, и, следовательно, перенапряжения водорода на оставшихся свободными местах. Однако объяснить все наблюдавшееся в наших опытах повышение перенапряжения таким образом нельзя, так как для этого в случае, например, камфары пришлось бы допустить, что остается не занятой пузырьками только примерно 0,01% поверхности электрода.

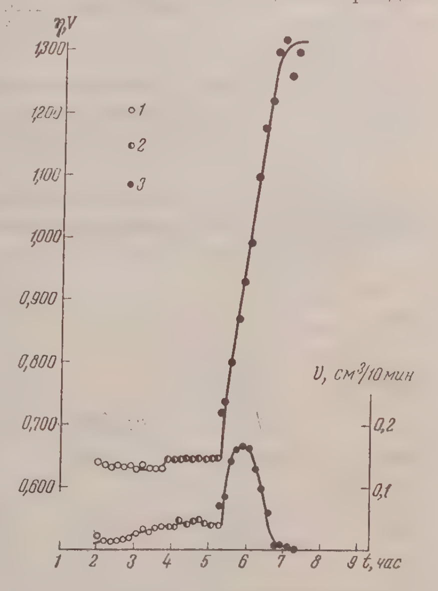


Рис. 6. Изменение во времени скорости диффузии и перенапряжения на Fe: *1*—1 N H_2SO_4; *2*—1 N H_2SO_4+ камфара (насыщенный раствор); *3*—1 N H_2SO_4+ + 1 N KJ + камфара (насыщенный раствор)

Обсуждение результатов

В ряде работ было показано, что в присутствии ионов галоидов электрохимические характеристики металлов во времени изменяются [7]. . А. Иофа и Л. А. Медведева [8] наблюдали в соляной кислоте, а также в $_2SO_4$ + KJ уменьшение во времени скорости саморастворения железа. . М. Колотыркин с сотрудниками [9] показал, что емкость свинцового, адмиевого и таллиевого электродов в присутствии галоидных анионов

во времени уменьшается. Эти явления были объяснены упрочнение во времени связи галоид-металл. Нами, в отличие от работ предыдущи авторов, было обнаружено, что в некоторых случаях во времени изменяет ся также направление действия анионов галоидов (вначале галоиды увели чивают скорость диффузии, затем уменьшают ее). При этом изменение пере напряжения водорода происходит не всегда симбатно с изменением ско рости диффузии. Таким образом явление оказалось более сложным, че его представляли раньше.

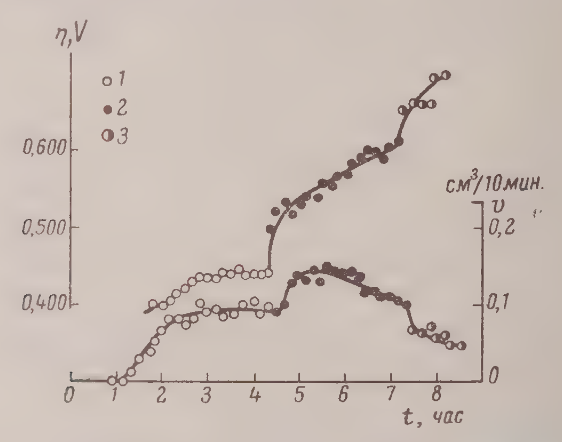


Рис. 7. Изменение во времени скорости диффузии и перенапряжения на Fe: *1*—1 *N* H_2SO_4; *2*—1 *N* H_2SO_4 + 1 *N* KBr; *3*—1 *N* H_2SO_4 + 1 *N* KBr + 0,02 *N*$\{(C_4H_9)_4N\}_2SO_4$

В литературе неоднократно высказывалась мысль о возможности внед рения внутрь кристаллической решетки металлов различных атомов

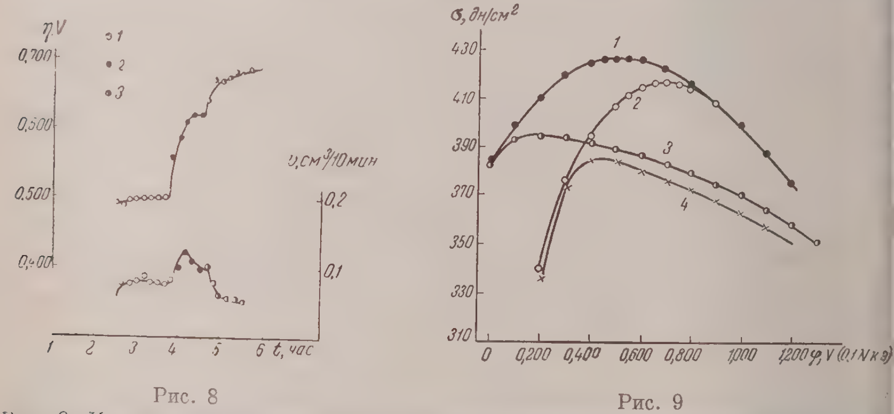


Рис. 8 Рис. 9

Рис. 8. Изменение во времени скорости диффузии и перенапряжения на Fe: *1*—1 H_2SO_4; *2*—1 *N* H_2SO_4 + 1 *N* KBr; *3*—1 *N* H_2SO_4 + 1 *N* KBr + 0,02 *N* β-нафталинсул фоновая кислота

Рис. 9. Электрокапиллярные кривые на Hg: *1*—1 *N* H_2SO_4; *2*—1 *N* H_2SO_4 + 1 *N* KB *3*—1 *N* H_2SO_4 + камфара (насыщенный раствор); *4*— 1 *N* H_2SO_4 + 1 *N* KBr + камфа (насыщенный раствор)

ионов (кислорода, мышьяка, анионов галоидов и т. д.). З. А. Иофа с сотру никами [10] показал, что адсорбция анионов галоидов на железе увеличивае ся во времени и при повышении температуры. Это явление было объяснен проникновением ионов галоидов в глубь кристаллической решетки желез

Л. А. Балашова [11] прямыми опытами с радиоактивными J и Br показали, что ионы и атомы галоидов способны проникать в платину на значительную глубину.

Если учесть эти факты, то прохождение в случае железа скорости диффузии электролитического водорода во времени через максимум можно попытаться объяснить следующим образом. Адсорбирующиеся на поверхности железа анионы галоидов повышают перенапряжение, внедряясь в поверхностный слой металла, нарушают его кристаллическую решетку. Последнее облегчает проникновение водорода в металл. Последующее за этим более глубокое внедрение анионов галоидов в кристаллическую решетку железа может привести к блокированию анионами галоидов каналов, по которым водород диффундирует внутрь железа, и, вследствие этого,— к уменьшению скорости диффузии.

Отсутствие заметного действия на скорость проникновения электролитического водорода в железо исследованных нами органических добавок в $1N\ H_2SO_4$, по-видимому, связано с малой их адсорбируемостью на железе в области потенциалов, при которых производились измерения, что подтверждается их слабым влиянием на перенапряжение водорода. Проявление действия органических веществ в сочетании их с анионами галоидов происходит, по-видимому, вследствие увеличения их адсорбции на поверхности железа, на что указывает также значительно большее увеличение перенапряжения водорода, превышающее сумму эффектов органической добавки и аниона галоидов, взятых в отдельности.

Для выяснения взаимного влияния адсорбции органических добавок и анионов галоидов были сняты электрокапиллярные кривые на ртути. Как видно из рис. 9, в присутствии камфары наблюдается адсорбция Br^- не только на положительной, но и на отрицательной ветви электрокапиллярной кривой, чего не наблюдается в растворе, не содержащем органических поверхностно-активных веществ, т. е. камфара и Br^- в случае поверхности ртути взаимно усиливают свою адсорбируемость.

Увеличение эффекта действия органических добавок в присутствии анионов галоидов отмечалось неоднократно и ранее рядом исследователей. Так, из коррозионной литературы известно, что действие органических ингибиторов становится более эффективным, если они применяются в сочетании с галоидными солями [12]. З. А. Иофа с сотрудниками [13] показал, что органические катионы в сочетании с анионами галоидов влияют на ход поляризационных кривых железа в серной кислоте значительно сильнее, чем те же вещества, взятые в отдельности. Увеличение снижения емкости, измеренной переменным током, в присутствии катиона тетрабутиламмония в сочетании с KBr наблюдал В. В. Лосев [14].

Было предложено объяснение увеличения адсорбции на железе органических катионов в присутствии анионов галоидов, основанное на том, что при адсорбции анионов галоидов точка нулевого заряда поверхности железа сдвигается в сторону более положительных значений [7, 10]. Поверхность при этом приобретает более отрицательный заряд, что облегчает адсорбцию на ней органических катионов.

При истолковании наших данных при помощи изложенного выше объяснения мы встретились с затруднениями. Камфара — незаряженное молекулярное соединение, поэтому для объяснения усиления ее действия в присутствии анионов галоидов пришлось предположить, что в растворе она находится в виде положительно заряженных комплексов, которые могут образовываться, например, в результате присоединения к ней протонов кислоты. Тогда действие камфары должно было бы усилиться с ростом концентрации кислоты, чего на опыте не наблюдается. В случае анионов β-нафталинсульфоновой кислоты сдвиг в присутствии анионов галоида точки нулевого заряда железа в сторону более положительных значений должен способствовать ее десорбции и, следовательно, в противоречии с опытом, уменьшению ее действия. Усиление действия органи-

ческих молекулярных веществ и анионов под влиянием анионов галоидов наблюдал также при изучении процессов электрокристаллизации металлов А. Т. Петренко[15]. Для истолкования всех этих фактов следует предположить, что наряду с изменением заряда поверхности металла в присутствии анионов галоида происходит еще некоторая гидрофобизация поверхности, способствующая адсорбции на ней органических частиц [7].

Таким образом совместное действие органических добавок и анионов галоидов на скорость проникновения электролитического водорода в железо, выражающееся в первоначальном дополнительном увеличении скорости диффузии и последующем более глубоком ее спаде, можно связать со взаимным увеличением адсорбции органических добавок и анионов галоидов.

Выражаю глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы при выполнении настоящей работы и обсуждении полученных результатов и И. А. Багоцкой за помощь и указания при выполнении экспериментальной части. Считаю также своим приятным долгом поблагодарить проф. З. А. Иофа за предоставление установки в МГУ и за ценные методические советы при снятии электрокапиллярных кривых.

Выводы

1. Изучалось влияние анионов галоидов и органических добавок различной природы и знака заряда, взятых как в отдельности, так и в сочетании с анионами галоидов, одновременно на перенапряжение водорода и на скорость диффузии электролитического водорода через мембраны из спектрально чистого железа при катодной поляризации в растворе 1 *N* H_2SO_4.

2. Показано, что скорость диффузии в присутствии анионов галоидов проходит во времени через максимум, тогда как перенапряжение возрастает, причем эффект закономерно усиливается в ряду: Cl^-, Br^-, J^-, а также с ростом концентрации галоидов и концентрации кислоты.

3. Камфара, анион β-нафталинсульфоновой кислоты и катион тетрабутиламмония в отсутствие анионов галоидов на скорость диффузии не влияют и почти не влияют на перенапряжение водорода. Введенные в раствор совместно с анионами галоидов эти добавки, несмотря на различие их знака заряда и природы, действуют одинаково, а именно, усиливают действие анионов галоида.

4. Высказано предположение о возможном механизме действия анионов галоидов и поверхностно-активных добавок на скорость проникновения электролитического водорода в железо.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
17.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Korber, H. Ploum, Z. Elektrochem., 39, 2521, 1933; A. Aten, F. Zieren, Z. Elektrochem., 49, 641, 1930; A. Aten, P. Blocker, Recueil trav. chim., 50, 943, 1931; H. Fisher, H. Heiling, Z. Elektrochem., 54, 184, 1950; М. Н. Полукаров, Д. В. Алексеев, ЖРФХО, 58, 511, 1926; Z. Elektrochem., 32, 248, 1926.
2. Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова, Ж. физ. химии, 6, 308, 1935. Л. Е. Сабинина и Л. А. Полонская, Ж. физ. химии, 6, 107, 1935;
3. З. А. Иофа и Э. И. Ляховецкая, Докл. АН СССР, 86, 577, 1952.
4. И. А. Багоцкая и А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, 92, 979, 1953.
5. М. Смяловский, Б. Барановский, З. Шклярская-Смяловская, К. Скальчмовский, Г. Ангерштейн, А. Кунстеттер и др. Тр. 4-го Совещ. по электрохимии, 1958, Москва.
6. Н. И. Тугов, Канд. диссертация, Диффузия электролитического водорода через железные перегородки в щелочных растворах. Ташкент, 1954.
7. А. Н. Фрумкин, Успехи химии, 24, 933, 1955.

. З. А. Иофа и Л. А. Медведева, Докл. АН СССР, 69, 213, 1949.
. Я. М. Колотыркин, Докт. диссертация, Кинетика и механизм растворения металлов в кислых растворах электролитов. Москва, 1954; Я. М. Колотыркин и Н. Я. Бунэ, Ж. физ. химии, 21, 581, 1947, 29, 435, 1955; Докл. АН СССР, 100, 295, 1955; Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Ж. физ. химии, 25, 1355, 1951. Тр. Совещ. по электрохимии, Изд-во АН СССР, 369, 1953.
1. З. А. Иофа, Вестн. МГУ, 2, 175, 1956.
1. Н. А. Балашова, Z. phys. Chem., 207, 340, 1957; Ж. физ. химии, 32, 1958.
1. В. А. Кузнецов и З. А. Иофа, Ж. физ. химии, 21, 201, 1947; С. Д. Бесков, Уч. зап. каф. общ. анал. хим. МГПИ, 63, 129, 1951.
1. З. А. Иофа, Э. И. Ляховецкая и К. Шарифов, Докл. АН СССР, 84, 543, 1952; З. А. Иофа и Г. Б. Рождественская, Докл. АН СССР, 91, 1159, 1953.
. В. В. Лосев, Докл. АН СССР, 88, 499, 1953.
. А. Т. Петренко, Автореферат канд. диссертации, Новочеркасск, 1956.

THE EFFECT OF SURFACE ACTIVE SUBSTANCES ON THE RATE OF DIFFUSION OF ELECTROLYTIC HYDROGEN THROUGH IRON

A. I. Oshe *(Moscow)*

Summary

A study has been made of the effect of halide anions and of a number of organic addi-ion agents of high molecular weight in combination with the former both on the hydro-n overvoltage η and on the rate of diffusion V of electrolytic hydrogen through iron mem-ranes during cathodic polarization in $1N$ H_2SO_4.

The addition of halide anions has been shown to lead to a passage of V through a maxi-um with time, whereas η increases. The effect grows in regular order in accordance with ie series Cl^-, Br^-, J^- as well as with increasing halide and acid concentrations. Despite ieir belonging to different chemical species and their possessing opposite charges the rganic additions intensify the halogen anion effect. A suggestion has been made as to ie possible mechanism of this effect.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 7

О ПАССИВНОСТИ ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ. II

А. М. Сухотин и К. М. Карташова

Фляде [1] обнаружил, что активирование пассивного железа в кислых растворах сопровождается характерным изменением его потенциала.

Изучению этого явления посвящены работы Франка и Вейля [2, 3]. Авторы предположили, что задержка потенциала на кривой, выражающей зависимость потенциала от времени после выключения поляризующего тока, вызвана начинающимся электрохимическим восстановлением вещества пассивирующей пленки. Скорость восстановления невелика. Она определяется скоростью сопряженного анодного процесса — растворения пассивного металла, имеющей порядок 10^{-5} А/*см*^{2} [2].

Задержка прекращается тогда, когда в результате разрушения пленки обнажится некоторая часть металлического железа. Скорость растворения железа с оголенных участков огромна (17 А/*см*^{2} [3]). Наступает полная деполяризация, скорость катодного процесса резко возрастает, что ведет к практически мгновенному восстановлению сохранившихся еще частей пленки. Потенциал, отвечающий концу площадки, Фляде назвал потенциалом активирования. Франк показал [3], что зависимость потенциала активации φ_a от pH раствора может быть выражена следующим уравнением:

$$\varphi_a = 0{,}580 - 0{,}058\,\text{pH}. \quad (1)$$

Способ определения потенциала активирования, предложенный Фляде и использованный всеми последующими авторами [4], находится в противоречии с приведенным выше механизмом процесса активации. Согласно приведенной выше гипотезе, потенциал конца площадки (которая никогда не бывает строго горизонтальной) является компромиссным, он определяется рядом кинетических факторов и соотношением площадей активного и пассивного металла.

Экспериментальная часть

Для более детального выяснения этих вопросов мы провели серию опытов, аналогичных опытам Франка [3]. Исследовалось изменение потенциала железного электрода при самопроизвольном активировании его в кислых растворах с различным значением pH. Измерения производили при помощи магнитоэлектрического осциллографа типа МПО-2, перед входом которого включали усилитель постоянного тока. Электроды были изготовлены из железа Армко. Электролитом служила серная кислота и буферные смеси H_2SO_4 с CH_3COONa. Кислотность определяли при помощи стеклянного электрода и лампового pH-метра.

Железный электрод пассивировали в 70%-ной HNO_3 и под анодным напряжением переносили в ячейку с исследуемым раствором. Раствор в ячейке многократно меняли без обнажения электрода. Перед опытом нужное значение потенциала электрода ($\varphi = 1{,}14$ V) в течение часа поддерживали постоянным путем регулировки анодного поляризующего тока. После этого ток выключали и наступало активирование.

Полученная зависимость потенциала φ от времени τ представлена на рис. 1. В общих чертах эти кривые подобны зависимостям, найденным в предыдущих работах [4]. Однако имеются и существенные различия. Во всех случаях площадка на кривых φ—τ имеет значительный наклон. Кроме того, тщательная съемка при больших скоростях движения ленты осциллографа показала, что на кривых имеется вторая площадка, до сих

[ни]кем не наблюдавшаяся (рис. 2). Она гораздо короче первой. Более [ил]и менее четкая вторая площадка видна на всех кривых, за исключением [си]стем с 2 N H_2SO_4 и с pH = 4,70.

В таблице приведены значения потенциалов начала первой и второй [пл]ощадок.

Значения потенциалов начала 1-й и 2-й площадок на кривых φ—τ при активировании железного электрода в кислых растворах

Электролит	pH	Потенциал 1-й площадки φ_I, V	Потенциал 2-й площадки φ_{II}, V
H_2SO_4	0,35	0,76	0,56
H_2SO_4	0,45	0,72—0,75	0,51
H_2SO_4	0,95	0,77	0,48
H_2SO_4	1,20	0,71—0,72	0,45
$H_2SO_4 + CH_3COONa$	2,20	0,61—0,65	0,36
$H_2SO_4 + CH_3COONa$	2,40	0,64—0,71	0,33
$H_2SO_4 + CH_3COONa$	3,10	0,80	0,27
$H_2SO_4 + CH_3COONa$	3,87	0,67—0,69	0,20
$H_2SO_4 + CH_3COONa$	4,39	0,60—0,65	0,14
$H_2SO_4 + CH_3COONa$	4,70	0,35—0,50	0,10

Эти данные показывают, что величина потенциала начала первой площадки довольно сильно колеблется от опыта к опыту и не зависит от pH. [П]отенциалы φ_{II}, наоборот, закономерно уменьшаются с возрастанием pH. [С]ледовательно первая задержка потенциала, вопреки общепринятому [м]нению, не связана с процессом восстановления вещества пассивирующей [п]ленки, так как этот процесс в кислых растворах должен протекать с [у]частием ионов водорода.

По-видимому, первая площадка отвечает восстановлению на электроде [и]онов Fe^{3+} до Fe^{2+}. Ионы Fe^{3+} всегда присутствуют у поверхности пас[си]вного железа [2]. Электрохимическое восстановление их протекает, [к]ак известно, при потенциалах 0,6—0,8 V, т. е. как раз в области первой [з]адержки.

Процессу восстановления пленки, вероятно, соответствует вторая [п]лощадка. Поэтому потенциалом активирования (φ_a) следует называть на[ч]ало второй площадки. В тех случаях, когда вторая площадка не имеет [го]ризонтального участка, потенциалом активирования мы считали по[т]енциал первого перелома кривой в конце первой задержки. Зависимость [φ]$_a$ от pH среды, представленная на рис. 3, выражается уравнением*

$$\varphi_a = 0{,}58 - 0{,}100\,\text{pH}. \qquad (2)$$

Этот результат противоречит данным Франка [3]. Такое несоответствие, [в]ероятно, объясняется неправильным определением значения φ_a в работе [Ф]ранка. По-видимому, он, не заметив второй площадки, использовал [с]лишком высокие значения φ_a. Более детальный анализ причин расхожде[н]ия сделать трудно, так как в работе Франка не приведены полученные им [к]ривые.

Выяснение природы процесса восстановления пассивирующей пленки [я]вляется одной из важнейших задач теории пассивности железа.

В нашей предыдущей работе [4] на основании аналогии электрохими[ч]еского поведения магнитной окиси железа и пассивного железного элек[т]рода было высказано предположение об энергетической и стехиометри[ч]еской близости вещества пассивирующей пленки и Fe_3O_4. Было установ[л]ено, что магнетит способен электрохимически восстанавливаться по ре[а]кции:

$$Fe_3O_4 + 6H^+ + 2e \rightarrow FeO + 2Fe^{2+} + 3H_2O. \qquad (3)$$

* Подвергать уравнение (2) теоретическому анализу было бы преждевременно, [т]ак как при проведении описанных выше опытов не принималось мер для поддержания [п]остоянной концентрации ионов Fe^{2+} в растворе.

Равновесный потенциал этой реакции в 1 N H_2SO_4 практически совпадает с потенциалом активирования пассивного железа ($\varphi_a = 0,58$ V). Это позволило предположить, что восстановление пассивирующей пленки приводящее к активации железа, протекает также по реакции (3).

С целью проверки этого предположения, в настоящей работе было проведено сравнение кинетических характеристик реакции восстановления Fe_3O_4 и пассивной пленки.

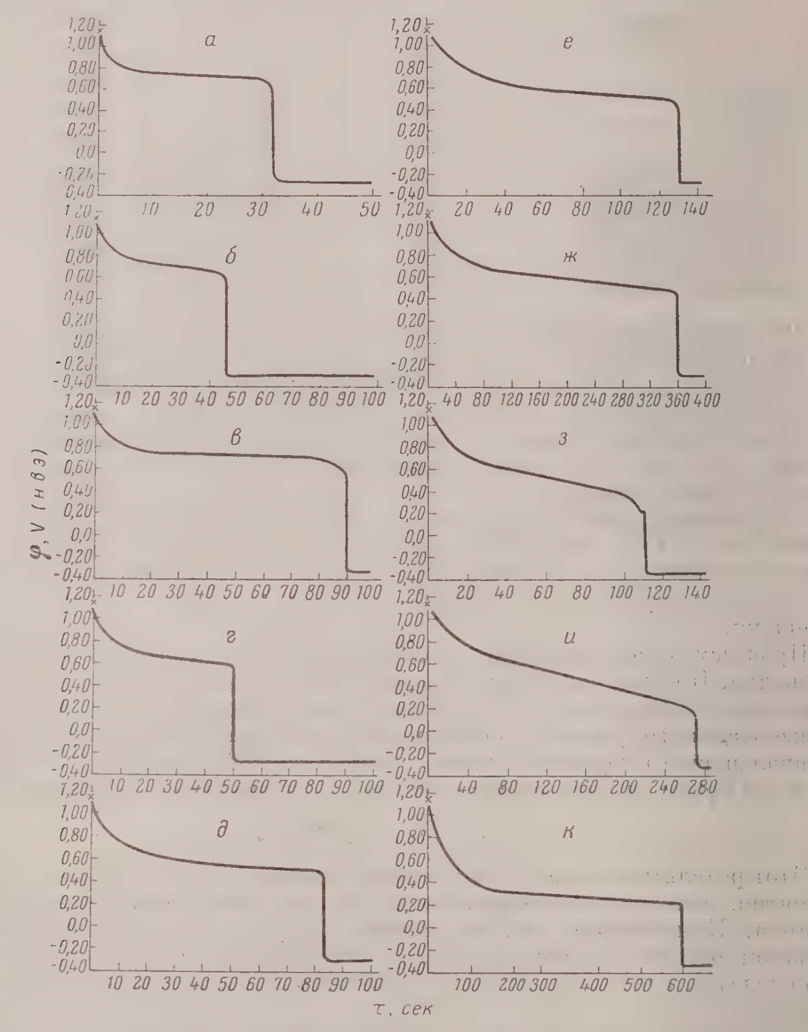


Рис. 1. Изменение потенциала железного электрода при его самопроизвольном активировании в растворах с различным значением pH: *а* — pH = 0,35; *б* — pH = 0,45; *в* — pH = 0,95; *г* — pH = 1,2; *д* — pH = 2,2; *е* — pH = 2,4; *ж* — pH = 3,10; *з* — pH = 3,87; *и* — pH = 4,39; *к* — pH = 4,70

Катодная поляризационная кривая магнетитового электрода, изображенная на рис. 4 (кривая *1*), была получена нами ранее [4].

Зависимость потенциала активирования железа в 1 N H_2SO_4 от плотности катодного поляризующего тока была исследована при помощи той же методики, которая применялась при проведении описанных выше опытов для случая самопроизвольного активирования. Отличие заключалось лишь

том, что после выключения анодного тока тотчас же включался ток обратного направления.

На рис. 5 изображены полученные таким образом осциллограммы потенциал—время.

Для опытов с $i_к = 0{,}0097$ мА/$см^2$ и $i_к = 1{,}016$ мА/$см^2$ приведены результаты параллельных экспериментов, позволяющие судить о воспроизводимости полученных данных. На этих кривых имеется только одна площадка,

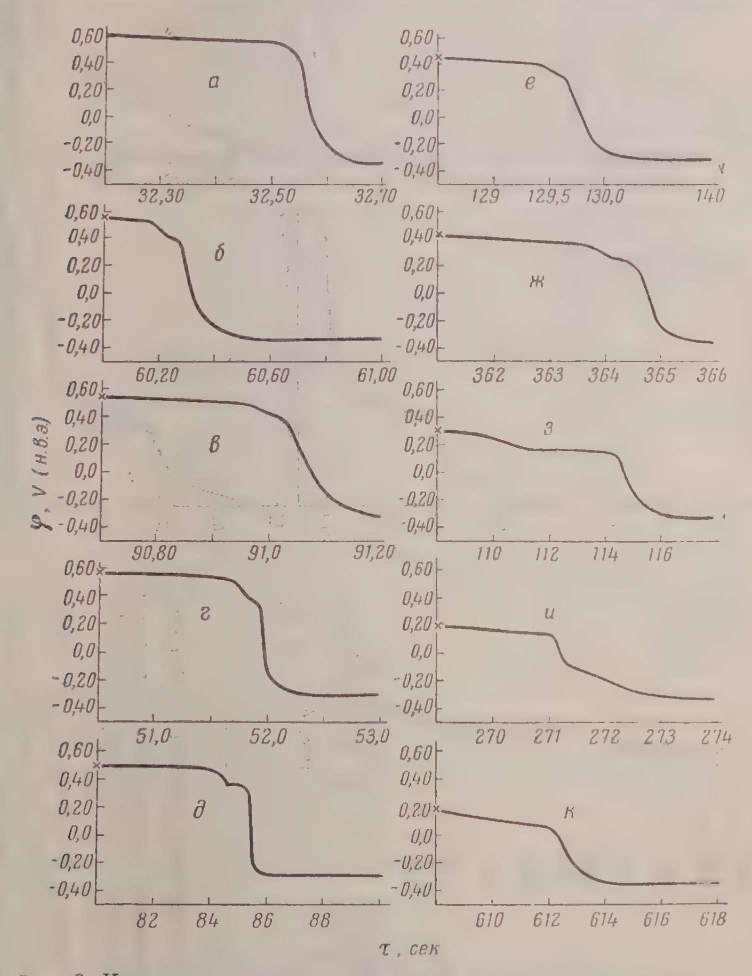


Рис. 2. Изменение потенциала железного электрода при активировании (область второй площадки) при различных pH; обозначения соответствуют рис. 1

отвечающая восстановлению пассивирующей пленки. Площадка, соответствующая процессу восстановления ничтожных количеств ионов Fe^{3+}, находящихся около поверхности электрода, отсутствует, так как примененные плотности катодного тока по меньшей мере в сто раз превышали величину предельного тока восстановления ионов Fe^{3+}, равную ~10 μА/$см^2$ [4]. При увеличении плотности тока длина площадок на кривых сокращается, а отвечающий площадкам потенциал уменьшается. Наклон площадок тем больше, чем выше плотность тока. Последнее обстоятельство вызвано, вероятно, тем, что при значительных плотностях тока сплошность пленки нарушается уже в самом начале площадки. После этого на потенциал

Рис. 3

Рис. 4

Рис. 5

Рис. 3. Зависимость потенциала активирования железа от pH среды

Рис. 4. Катодная поляризационная кривая магнетитового электрода в 1 N H_2SO_4 (1) и зависимость потенциала активирования железа в 1 N H_2SO_4 от плотности катодного тока (кривая 2)

Рис. 5. Изменение потенциала железного электрода при его активировании под действием катодного поляризующего тока в 1 N H_2SO_4: $а - i_к = 0,0097$; $б - i_к = 0,50$; $в - i_к = 1,016$; $г - i_к = 5,0$; $д - i_к = 8,85$ и $е - i_к = 12,0$ mA/см²

электрода начинает сильно влиять соотношение площадей активного и пассивного металла и ряд кинетических факторов. Поэтому для выяснения зависимости потенциала восстановления пассивирующей пленки от плотности тока следует рассматривать значения потенциала, отвечающие началу площадок. Эти значения приведены на рис. 4 (кривая 2). Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что подобны не только начальные потенциалы восстановления магнетита и вещества пассивной пленки, но и кинетические характеристики этих процессов. Характерно, что площадка на кривых $\varphi - \tau$ совершенно исчезает при значениях плотности тока, близких к предельному току восстановления магнетита.

В предыдущей работе [4] для выяснения природы катодного процесса на магнетитовом электроде было определено количество *г-ионов* железа, переходящее в раствор с поверхности катодно поляризованного магнетитового электрода при прохождении одного фарадея электричества. Оно оказалось равным 1,12 ± 0,11 *г-ион* Fe/фарадей, что близко к значению для реакции (3). Эти данные можно сделать более убедительными, если показать, что закись железа, образующаяся на поверхности электрода, не может за время опыта в заметной степени раствориться в кислоте.

Для ориентировочной оценки скорости растворения закиси железа в 1 *N* H_2SO_4 навеска мелкодисперсного порошка FeO ($\sim$1,42 *г*) всыпалась в сосуд с кислотой и выдерживалась там без перемешивания в течение 2,5 час. Затем концентрация железа в растворе определялась колориметрически. За время опыта растворялась лишь небольшая доля ($\sim$10%) взятой навески, хотя удельная поверхность порошка была очень велика. Растворение, идущее со столь малой скоростью, вряд ли могло влиять на результаты измерений, о которых идет речь.

Выводы

1. На кривых, выражающих зависимость потенциала железного электрода от времени при его самопроизвольном активировании в кислых растворах, кроме хорошо известной задержки, имеется еще одна площадка. Анализ зависимости потенциалов этих площадок от pH раствора показывает, что вторая площадка соответствует процессу электрохимического восстановления пассивирующей пленки, а первая, вероятно, восстановлению ионов Fe^{3+} (*aq*) до Fe^{2+} (*aq*).

2. Сопоставление кинетических характеристик процессов катодного восстановления магнетита и вещества пассивирующей пленки на железе подтверждает правильность высказанного ранее [4] предположения об идентичности обоих процессов.

Государственный институт
Прикладной химии
Ленинград

Поступила
12.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Flade, Z. phys. Chem., 76, 513, 1911.
2. U. F. Franck, K. Weil, Z. Elektrochem., 56, 814, 1952.
3. U. F. Franck, Z. Naturforsch., 4a, 378, 1949.
4. А. М. Сухотин и К. М. Карташова, Ж. физ. химии, 31, 1256, 1957.

ON THE PASSIVITY OF IRON IN ACID SOLUTIONS. II

A. M. Sukhotin and *K. M. Kartashova (Leningrad)*

Summary

Besides the well known lag on the time-potential curves of an iron electrode in acid solutions still another level portion of the curve exists. An analysis of the dependence of these two sections on the pH of the solution shows that the second one corresponds to the electrochemical reduction of the passivating film, whereas the first is probably due to the reduction of Fe^{+++} (aq) to Fe^{++} (aq) ions.

A comparison of the kinetic characteristics of the cathodic reduction of magnetite and of the passivating film substance on iron confirms the previously advanced proposition as to the identity of the two processes.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

О ПРИЛОЖЕНИИ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ К ТЕОРИИ ФАЗ

СЛУЧАЙ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ, НАХОДЯЩЕЙСЯ ПРИ ПОСТОЯННЫХ ТЕМПЕРАТУРЕ И ДАВЛЕНИИ

Кирилл Попов

Ранее [1] нами были получены дифференциальные уравнения необратимых термодинамических процессов, протекающих при постоянных температуре и давлении.

Рассмотрим ближе развитие процесса в системе $H_2O—CO_2$, находящейся при постоянных температуре и давлении в двух фазах: жидкой и газообразной.

Состояние термодинамического равновесия в замкнутой изотермически-изобарной системе определяется, как известно, максимумом функции

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T}, \qquad (1)$$

где S — энтропия, U — внутренняя энергия, V — объем, p — давление и T — абсолютная температура.

Обозначив через $\xi_1, \xi_2, \ldots \xi_n$ независимые переменные, определяющие вместе с заданными p и T термодинамическое состояние системы, а через $\xi_1^0, \xi_2^0, \ldots$ их равновесные значения.

Мерой отклонения системы от состояния равновесия является

$$\Delta\Phi = \Phi(\xi) - \Phi(\xi^0) = -\frac{1}{2}\sum_{i,k} g_{ik}x_i x_k, \quad g_{ik} = g_{ki},$$

где $x_i = \xi_i - \xi_i^0$ и $-\Delta\Phi$ является положительной квадратичной формой; при $x_i = 0$ система будет находиться в равновесии.

Как мы показали [1], в этом случае $-\Delta\Phi$ является положительно определенно квадратичной формой и выполняет роль потенциальной функции сил, которой соответствуют силы $X_i = \partial(-\Delta\Phi)/\partial x_i$.

Мы показали, что решения $x_i(t)$ системы дифференциальных уравнений

$$\frac{d^2x_i}{dt^2} = X_i, \quad i = 1, 2, 3, \ldots, n,$$

интегрированной при граничных условиях:

$$x_i(0) = x_i^0 \text{ и } x_i(+\infty) = 0,$$

удовлетворяет физическим требованиям и допускает феноменологические соотношения Онзагера [2] в качестве первых интегралов.

Рассмотрим прежде всего упрощенный случай, когда первая, жидкая фаза системы состоит из раствора CO_2 в H_2O, а газообразная — из смеси паров H_2O и CO_2. Первую фазу можно всегда рассматривать как разбавленный раствор CO_2 в H_2O. Вторую фазу в одном случае можно рассматривать как разбавленный раствор CO_2 в H_2O, в другом — как разбавленный раствор паров H_2O в CO_2, а в третьем — общем случае — как газообразную смесь H_2O и CO_2.

Положим

$$\Phi = \Phi' + \Phi'',$$

где Φ' относится к первой фазе, а Φ'' — ко второй. Так как первую фазу можно всегда рассматривать как разбавленный раствор CO_2 в H_2O, то к этой фазе приложима теория разбавленных растворов Планка [3], для которой в общем случае

$$\Phi' = \sum_{i=0}^{n} n_i' \left(\varphi_i' - R \lg c_i'\right),$$

где n_i' — число молей i-го компонента раствора в фазе, $c_i' = n_i'/n'$, где $n' = \sum_{i=0}^{n} n_i'$, c_i' — концентрация этого компонента фазы и

$$\varphi_i' = s_i' - \frac{u_i' + pv_i'}{T},$$

где s_i' — молярная энтропия i-го компонента, u_i' — молярная внутренняя энергия и v_i' — молярный объем i-го компонента. Как видно из этого, φ_i' зависит только от T и p и не зависит от числа n_i'.

Эту формулу можно приложить также ко второй фазе, когда температура и давление позволяют рассматривать ее как разбавленный раствор H_2O в CO_2 или как разбавленный раствор CO_2 в парах H_2O. Если вторую фазу рассматривать как обыкновенную газообразную систему, состоящую из смеси H_2O и CO_2, то

$$\Phi'' = \sum_{i=1}^{i=n} n_i'' (\varphi_i'' - R \lg C_i''),$$

где $\varphi_i'' = C_{pi}'' \lg T - \frac{b_i''}{T} - \lg p + a_i''$ (p_i — парциальное давление i-го компонента в газовой смеси, C_{pi}'' — молярная теплоемкость при постоянном давлении, a_i'' и b_i'' — характерные для этого компонента константы). В этом случае φ_i'' также зависит только от T и p, но не зависит от числа n_i'. В обоих случаях Φ' и Φ'' имеют один и тот же внешний вид, отличаясь только функциями φ_i, которые зависят только от T и p и при дифференцировании по n_i дают нуль. Это приводит к тому, что окончательные результаты мало зависят от выбора Φ''.

Рассмотрим теперь замкнутую систему H_2O — CO_2, в которой при постоянных T и p в начальном моменте $t = 0$ первая фаза содержит n_0' молей H_2O и n_1' молей CO_2, а вторая — n_0'' молей H_2O и n_1'' молей CO_2. В этом случае

$$\Phi = n_0' (\varphi_0' - R \lg c_0') + n_1' (\varphi_1' - R \lg c_1') + \\ + n_0'' (\varphi_0'' - R \lg c_0'') + n_1'' (\varphi_1'' - R \lg c_1''),$$

где

$$c_0' = \frac{n_0'}{n'}; \quad c_1' = \frac{n_1'}{n'}; \quad n' = n_0' + n_1' \text{ и } c_0'' = \frac{n_0''}{n''}; \quad c_1'' = \frac{n_1''}{n''};$$

$$an'' = n_0'' + n_1''.$$

Так как система замкнутая, то число атомов водорода, кислорода углерода в системе остается постоянным. Следовательно,

$$2n'_0 + 2n''_0 = 2K_1, \tag{2}$$

$$n'_0 + 2n'_1 + n''_0 + 2n''_1 = K_2, \tag{3}$$

$$n'_1 + n''_1 = K_3. \tag{4}$$

Из этих уравнений только (2) и (4) независимы, так как $K_2 = K_1 - 2K$ и, значит,

$$\delta n''_0 = - \delta n'_0 \text{ и } \delta n''_1 = - \delta n'_1 .$$

Тогда

$$\delta\Phi = (\varphi'_0 - R \lg c'_0)\,\delta n'_0 + (\varphi'_1 - R \lg c'_1)\,\delta n'_1 - R\left(\frac{\delta c'_0}{c'_0} n'_0 + \frac{\delta c'_1}{c'_1} n_1\right) +$$

$$+ (\varphi''_0 - R \lg c''_0)\,\delta n''_0 + (\varphi''_1 - R \lg c''_1)\,\delta n''_1 - R\left(\frac{\delta c''_0}{c''_0} n''_0 + \frac{\delta c''_1}{c''_1} n\right).$$

Используя значения c'_0 и c'_1, получаем

$$\frac{\delta c'_0}{c'_0} n'_0 + \frac{\delta c'_1}{c'_1} n'_1 = \frac{n'_0}{c'_0} \frac{n'\delta n'_0 - n'_0\,\delta n'_1}{n'^2} + \frac{n'_1}{c'_1} \frac{n'_1\,\delta n'_1 - n'_1\,\delta n'}{n'^2} =$$

$$= \frac{n'^2\,(\delta n'_0 + \delta n'_1) - n'\delta n'\,(n'_0 + n'_1)}{n'^2} = \delta n' - \delta n' = 0,$$

Аналогично получаем $\frac{\delta c''_0}{c''_0}\delta n''_0 + \frac{\delta c''_1}{c''_1}\delta n''_1 = 0$ и, следовательно,

$$\delta\Phi = [\varphi'_0 - \varphi''_0 - R\,(\lg c'_0 - \lg c''_0)]\,\delta n'_0 + [\varphi'_1 - \varphi''_1 - R\,(\lg c'_1 - \lg c''_1)]\,\delta n'_1 .$$

Таким образом термодинамическое равновесие задается уравнениями

$$\varphi'_0 - \varphi''_0 = R \lg \frac{c'_0}{c''_0} = RF_0;\ \varphi'_1 - \varphi''_1 = \mathrm{R} \lg \frac{c'_1}{c''_1} = RF_1, \tag{5}$$

где F_0 и F_1, так же как и φ'_0, φ'_1, φ''_0, φ''_1 являются только функциями T и p и зависят от параметров, характеризующих H_2O и CO_2.

Из $\delta\Phi$, имея в виду, что T и p постоянные, получаем

$$\delta^2\Phi = - R\left[\frac{\delta c'_0}{c'_0}\delta n'_0 + \frac{\delta c'_1}{c'_1}\delta n'_1 + \frac{\delta c''_0}{c''_0}\delta n''_0 + \frac{\delta c''_1}{c''_1}\delta n''_1\right] \tag{6}$$

и так как концентрация c_i есть возрастающая функция n_i, то $\delta c_i\ \delta n_i > 0$ и, следовательно,

$$\delta^2\Phi < 0,$$

т. е. уравнениями (5) задается максимум функции, отвечающей термодинамическому равновесию, определенному согласно теории фаз Гиббса температурой и давлением.

Из уравнения (6), опуская только члены второй степени $\delta n'_0$ и $\delta n'_1$ получаем

$$\delta^2\Phi = - R\left[\frac{\delta n'_0\,(n'\delta n'_0 - n'_0\,\delta n')}{c'_0 n'^2} + \frac{\delta n'_1\,(n'\delta n'_1 - n'_1\,\delta n')}{c'_1\,n'^2} + \frac{\delta n''_0\ (n''\delta n''_0 - n''_0\delta n'')}{c''_0 n''^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{\delta n''_1\,(n''\delta n''_1 - n''_1\delta''_n)}{c_1 n''^2}\right] = - R\left[(\delta n'_0)^2\left(\frac{1}{n'_0} + \frac{1}{n''_0} - \frac{1}{n'} - \frac{1}{n''}\right) + \right.$$

$$\left. + 2\delta n'_0\,\delta n'_1\left(-\frac{1}{n'} - \frac{1}{n''}\right) + (\delta n'_1)^2\left(\frac{1}{n'_1} + \frac{1}{n''_1} - \frac{1}{n'} - \frac{1}{n''}\right)\right].$$

Полагая $\nu_0 = \delta n'_0$, $\nu_1 = \delta n'_1$, будем иметь

$$(-\Delta\Phi) = -\frac{\delta\Phi}{2} = \frac{R}{2}\left[\left(\frac{1}{n'_0} + \frac{1}{n''_0} - \frac{1}{n'} - \frac{1}{n''}\right)\nu_0^2 - 2\left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''}\right)\nu_0\nu_1 + \left(\frac{1}{n'_1} + \frac{1}{n''_1} - \frac{1}{n'} - \frac{1}{n''}\right)\nu_1^2\right].$$

Таким образом дифференциальные уравнения необратимого процесса нашей системе можно написать так:

$$\frac{d^2\nu_0}{dt^2} = R\left(\frac{1}{n'_0} + \frac{1}{n''_0} - \frac{1}{n'} - \frac{1}{n''}\right)\nu_0 - R\left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''}\right)\nu_1,$$

$$\frac{d^2\nu_1}{dt^2} = -R\left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''}\right)\nu_0 + R\left(\frac{1}{n'_1} + \frac{1}{n''_1} - \frac{1}{n'} - \frac{1}{n''}\right)\nu_1.$$

Так как $n'_0 < n'$, $n''_0 < n''$, ..., то все коэффициенты в скобках положительны. Решения этой системы линейных дифференциальных уравнений будем искать в виде

$$\nu_0 = \alpha e^{rt};\ \nu_1 = \beta e^{rt}.$$

Подставляя эти значения ν_0 и ν_1 в наши уравнения, получаем для определения α, β и r

$$\left[R\left(\frac{1}{n'_0} + \frac{1}{n''_0} - \frac{1}{n'} - \frac{1}{n''}\right) - r^2\right]\alpha - R\left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''}\right)\beta = 0,$$

$$-R\left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''}\right)\alpha + \left[R\left(\frac{1}{n'_1} + \frac{1}{n''_1} - \frac{1}{n'} - \frac{1}{n''}\right) - r^2\right]\beta = 0, \tag{7}$$

, следовательно,

$$\Delta(r) = \begin{vmatrix} R\left(\frac{1}{n'_0} + \frac{1}{n''_0} - \frac{1}{n'} - \frac{1}{n''}\right) - r^2 & -R\left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''}\right) \\ -R\left(\frac{1}{n'_1} + \frac{1}{n''}\right) & R\left(\frac{1}{n'_1} + \frac{1}{n''_1} - \frac{1}{n'} - \frac{1}{n''}\right) - r^2 \end{vmatrix} = 0$$

ли

$$r^4 - r^2R\left[\left(\frac{1}{n'_0} + \frac{1}{n''_0} - \frac{1}{n'} - \frac{1}{n''}\right) + \left(\frac{1}{n'_1} + \frac{1}{n''_1} - \frac{1}{n'} - \frac{1}{n''}\right)\right] + R^2\left[\left(\frac{1}{n'_0} + \frac{1}{n''_0} - \frac{1}{n'} - \frac{1}{n''}\right)\left(\frac{1}{n'_1} + \frac{1}{n''_1} - \frac{1}{n'} - \frac{1}{n''}\right) - \left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''}\right)^2\right] = 0.$$

Имея в виду, что знаки различных членов в скобках положительны, корни r^2 этого биквадратного уравнения положительны, так что $r_1 < 0$, $r_2 < 0$, $r_3 = -r_1 > 0$, $r_4 = -r_2 > 0$.

Так как при достижении равновесия, т. е. при $t = +\infty$ имеем $\nu_0 = 0$, $\nu_1 = 0$, то константы интегрирования, соответствующие корням r_3 и r_4, надо приравнять нулю и, следовательно, положить

$$\left.\begin{aligned} \nu_0(t) &= C_1\alpha_1 e^{r_1 t} + C_2\alpha_2 e^{r_2 t}, \\ \nu_1(t) &= C_1\beta_1 e^{r_1 t} + C_2\beta_2 e^{r_2 t}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Постоянные интегрирования C_1 и C_2 вполне определены значениями $\nu_0(0)$ и $\nu_1(0)$ для $t = 0$, т. е.

$$\nu_0(0) = C_1\alpha_1 + C_2\alpha_2,$$
$$\nu_1(0) = C_1\beta_1 + C_2\beta_2,$$

где α_1, α_2, β_1, β_2 задаются однородным алгебраическим уравнениям (7).

Решение, которое мы до сих пор рассматривали, дает только схем более сложного процесса, который происходит в действительности; о аналогично задаче двух тел, как исходной для решения более сложнс задачи трех тел в небесной механике, и соответствует состоянию физ ко-химии в начале XX в. (см., например, [3]).

Рассмотрим теперь влияние взаимодействия элементов в нашей замі нутой системе, состоящей из H_2O и CO_2 при постоянных T и p, приня [4] для момента t, что в первой, жидкой, фазе мы имеем n'_0 молей H_2O n'_1 молей CO_2, n'_2 молей HCO_3^-, n'_3 молей H^+, n'_4 молей CO_3^{2-}, n_5 моле $2H^{++}$ и n'_6 молей $CO_2 \cdot 6H_2O$, и что во второй фазе, которую можно сч тать как раствор или как смесь двух газов, имеем n''_0 молей H_2O и молей CO_2.

В нашей замкнутой системе имеем, прежде всего

$$n'_2 = n'_3; \quad n'_4 = n'_5,$$

и для числа водородных атомов имеем

$$2n'_0 + n'_2 + n'_3 + 2n'_4 + 12n'_6 + 2n''_0 = 2K_1.$$

Это выражение можно написать также в следующем виде:

$$n'_0 + n'_2 + n'_4 + 6n'_6 + n''_0 = K_1; \tag{9}$$

числа атомов O и C задаются выражениями:

$$n'_0 + 2n'_1 + 3n'_2 + 3n'_4 + 8n'_6 + n''_0 + 2n''_1 = K_2; \tag{10}$$

$$n'_1 + n'_2 + n'_4 + n'_6 + n''_1 = K_3. \tag{11}$$

Так как

$$K_2 = K_1 - 2K_3,$$

то уравнения (9), (10) и (11) взаимосвязаны; независимыми являютс уравнения (9), (11) и

$$n'_3 = n'_2; \quad n'_5 = n'_4.$$

Совокупность этих уравнений определяет n'_3, n'_5, n''_0, n''_1, как функци пяти остальных концентраций n'_0, n'_1, n'_2, n'_4, n'_6, так что

$$\delta n''_0 = -\delta n'_0 - \delta n'_2 - \delta n'_4 - 6\delta n'_6,$$
$$\delta n''_1 = -\delta n'_1 - \delta n'_2 - \delta n'_4 - \delta n'_6,$$
$$\delta n'_3 = \delta n'_2, \quad \delta n'_5 = \delta n'_4.$$

Состояние термодинамического равновесия системы определяется максимумом характеристической функции (1). Имея в виду связь между числами n_i и вариациями δn_i, получаем

$$\delta\Phi = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n'_0} - \frac{\partial\Phi}{\partial n''_0}\right)\delta n'_0 + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n'_1} - \frac{\partial\Phi}{\partial n''_1}\right)\delta n'_1 + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n'_2} + \frac{\partial\Phi}{\partial n'_3} - \frac{\partial\Phi}{\partial n''_0} - \frac{\partial\Phi}{\partial n''_1}\right)\delta n'_2 +$$
$$+ \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n'_4} + \frac{\partial\Phi}{\partial n'_5} - \frac{\partial\Phi}{\partial n''_0} - \frac{\partial\Phi}{\partial n''_1}\right)\delta n'_4 + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n'_6} - 6\frac{\partial\Phi}{\partial n''_0} - \frac{\partial\Phi}{\partial n''_1}\right)\delta n'_6.$$

Таким образом состояние равновесия нашей системы задается уравнениями:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial\Phi}{\partial n'_0} - \frac{\partial\Phi}{\partial n''_0} = 0; \quad \frac{\partial\Phi}{\partial n'_1} - \frac{\partial\Phi}{\partial n''_1} = 0; \quad \frac{\partial\Phi}{\partial n'_2} + \frac{\partial\Phi}{\partial n'_3} - \frac{\partial\Phi}{\partial n''_0} - \frac{\partial\Phi}{\partial n''_1} = 0; \\ &\frac{\partial\Phi}{\partial n'_4} + \frac{\partial\Phi}{\partial n'_5} - \frac{\partial\Phi}{\partial n_0} - \frac{\partial\Phi}{\partial n''_1} = 0; \quad \frac{\partial\Phi}{\partial n'_6} - 6\frac{\partial\Phi}{\partial n''_0} - \frac{\partial\Phi}{\partial n''_1} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Уравнения (12), вместе с уравнениями (9) и (11), определяют пере-енные n'_i, n''_i как функции T и p, как это и требует теория фаз Гиббса.

В этом случае также, имея в виду, что температура и давление по-тоянны, можно рассматривать вторую газообразную фазу трояко: как лабый раствор водяных паров в CO_2, как слабый раствор CO_2 в H_2O ли как смесь CO_2 и водяных паров. Как мы упомянули выше, это не казывает влияния на наши рассуждения, поскольку во всех этих слу-аях φ_i не зависит от числа n_i, а только от T и p.

Концентрации различных составляющих в первой и второй фазах за-аются обычным образом:

$$c'_0 = \frac{n'_0}{n'}; \quad c'_1 = \frac{n'_1}{n'}; \quad c'_2 = c'_3 = \frac{n'_2}{n'} = \frac{n'_3}{n'}; \quad c'_4 = c'_5 = \frac{n'_4}{n'} = \frac{n'_5}{n'}; \; c'_6 = \frac{n'_6}{n'},$$

где

$$n' = n'_0 + n'_1 + n'_2 + n'_3 - n'_4 + n'_5 + n'_6,$$

$$c''_0 = \frac{n''_0}{n''}; \quad c''_1 = \frac{n''_1}{n''}; \qquad n'' = n''_0 = n''_1.$$

При принятом методе рассмотрения

$$\Phi = \Phi' + \Phi'' = \sum_{i=0}^{6} n'_i (\varphi'_i - R \lg c'_i) + \sum_{i=0}^{1} n''_i (\varphi''_i - R \lg c''_i),$$

где

$$\varphi'_i = s'_i - \frac{u'_i + pv'_i}{T},$$

и в зависимости от случая

$\varphi''_i = s''_i - \dfrac{u''_i + pv''}{T}$ или $\varphi''_i = c''_{pi} \lg T - \dfrac{b''_i}{T} - R \lg p + a''$, где a''_i и b''_i — параметры, характерные для соответствующего компонента.

Легко видеть, что при постоянных T и p

$$\delta \sum_{i=0}^{6} n'_i R \lg c'_i = R \sum_{i=0}^{6} \lg c'_i \, \delta n'_i .$$

Действительно

$$\delta \sum_{i=0}^{6} n'_i \lg c'_i = \sum_{i=0}^{6} \lg c'_i \, \delta n'_i + \sum_{i=0}^{6} n'_i \frac{n' \delta n'_i - n'_i \delta n'}{c'_i n'^2} = \sum_{i=0}^{6} \lg c'_i \, \delta n'_i +$$
$$+ \left(\sum_{i=0}^{6} \delta n'_i - \frac{\delta n'}{n'} \sum_{i=0}^{6} n'_i \right) = \sum_{i=0}^{6} \lg c'_i \, \delta n'_i ,$$
$$\delta \sum_{i=0}^{1} n''_i \lg c''_i = \sum_{i=0}^{1} \lg c''_i \delta n''_i .$$

Следовательно,

$$\delta \Phi = \sum_{i=0}^{6} (\varphi'_i - R \lg c'_i) \, \delta n'_i + \sum_{i=0}^{1} (\varphi''_i - R \lg c''_i) \, \delta n''_i,$$

где

$$\delta n_3' = \delta n_2'; \ \delta n_5' = \delta n_4'; \ \delta n_0'' = -\delta n_0' - \delta n_2' - \delta n_4' - 6\delta n_6';$$
$$\delta n_1'' = -\delta n_1' - \delta n_2' - \delta n_4' - \delta n_6'.$$

Далее мы имеем

$$\delta^2 \Phi = -R\left[\delta\sum_{i=0}^{6} \lg c_i' \delta n_i' + \delta\sum_{i=0}^{1} \lg c_i'' \delta n_i''\right] = -R\left[\sum_{i=0}^{6} \frac{\delta c_i' \delta n_i'}{c_i'} + \sum_{i=0}^{1} \frac{\delta c_i'' \delta n_i''}{c_i''}\right].$$

Так как δc_i и δn_i имеют одинаковый знак, то $\delta^2\Phi < 0$, и, следовательно $\delta\Phi = 0$ определяет максимум функции, т. е. устойчивое равновесие системы.

Итак, при виртуальных изменениях δn_i, совместимых с физическими условиями рассматриваемого вопроса при устойчивом равновесии, мы будем иметь $\delta\Phi = 0$, т. е.

$$\sum_{i=0} \lg c_i' n_i' + \sum_{i=0}^{1} \lg c_i'' \delta n_i'' = \frac{1}{R}\left[\sum_{i=0}^{6} \varphi_i' \delta n_i' + \sum_{i=0} \varphi_i'' \delta n_i''\right] =$$
$$= \sum_{i=0}^{6} \lg F_i'(T, p)\, \delta n_i' + \sum_{i=0}^{1} \lg F_i''(T, p)\, \delta n_i''.$$

В правой части этого соотношения содержатся только функции T и p Рассмотрим некоторые виртуальные трансформации в первой фазе системы, совместимые с физико-математическими условиями. При взаимодействии одного моля H_2O и одного моля CO_2 и образования одного г-иона HCO_3^- и одного г-иона H^+, необходимо, чтобы

$$\delta n_0' = -1; \quad \delta n_1' = -1; \quad \delta n_2' = +1; \quad \delta n_3' = +1,$$

что дает

$$-\lg c_0' - \lg c_1' + \lg c_2' + \lg c_3' = \lg \frac{F_2'(T, p)\, F_3'(T, p)}{F_0'(T, p)\, F_1'(T, p)},$$

или

$$\frac{c_2' c_3'}{c_0' c_1'} = \frac{F_2 F_3}{F_0 F_1}.$$

Таким образом можно получить и другие аналогичные соотношения между c_i и F_i.

Возвратимся к выражению $\delta^2\Phi$. Имея в виду, что

$$\delta c_i = \frac{n\delta n_i - n_i \delta n}{n^2},$$

получаем

$$-\frac{\delta^2\Phi}{R} = \sum_{i=0}^{6} \frac{(\delta n_i')^2}{n_i} + \sum_{i=0}^{1} \frac{(\delta n_i'')^2}{n_i''} - \frac{(\delta n')^2}{n'} - \frac{(\delta n'')^2}{n''},$$

где, как указывалось,

$$\delta n' = \delta n_0' + \delta n_1' + 2\delta n_2' + 2\delta n_4' + \delta n_6'; \quad \delta n'' = \delta n_0'' + \delta n_1''$$

и

$$\delta n_0'' = -\delta n_0' - \delta n_2' - \delta n_4' - 6\delta n_6'; \quad \delta n_1'' = -\delta n_1' - \delta n_2' - \delta n_4' - \delta n_6'.$$

Следовательно,

$$\Delta\Phi = -\frac{1}{2}\delta^2\Phi.$$

Здесь $(-\Delta\Phi)$ есть положительная квадратичная форма независимых переменных $\delta n_0'$, $\delta n_1'$, $\delta n_2'$, $\delta n_4'$, $\delta n_6'$, где для удобства введены обозначения $\delta n_i' = \nu_i$.

Силы N_i, согласно сказанному в начале настоящей статьи, в этом случае даются выражениями

$$N_i = \frac{\partial(-\Delta\Phi)}{\partial\nu_i} \quad \text{для } i = 0,\ 1,\ 2,\ 4,\ 6.$$

Дифференциальные уравнения необратимого процесса вблизи стабильного термодинамического равновесия будут

$$\frac{1}{R}\frac{d^2\nu_0}{dt^2} = \left(\frac{1}{n_0'} + \frac{1}{n_0''} - \frac{1}{n'} - \frac{1}{n''}\right)\nu_0 - \left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''}\right)\nu_1 + \left(\frac{1}{n_0''} - \frac{2}{n'} - \frac{2}{n''}\right)\nu_2 + \left(\frac{1}{n_0''} - \frac{2}{n'} - \frac{2}{n''}\right)\nu_4 + \left(\frac{6}{n_0''} - \frac{1}{n'} - \frac{7}{n''}\right)\nu_6,$$

$$\frac{1}{R}\frac{d^2\nu_1}{dt^2} = -\left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''}\right)\nu_0 + \left(\frac{1}{n_1'} + \frac{1}{n_1''} - \frac{1}{n'} - \frac{1}{n''}\right)\nu_1 + \left(\frac{1}{n_1''} - \frac{2}{n'} - \frac{2}{n''}\right)\nu_2 + \left(\frac{1}{n_1''} - \frac{2}{n'} - \frac{2}{n''}\right)\nu_4 + \left(\frac{1}{n_1''} - \frac{1}{n'} - \frac{7}{n''}\right)\nu_6,$$

$$\frac{1}{R}\frac{d^2\nu_2}{dt^2} = \left(\frac{1}{n_0''} - \frac{2}{n'} - \frac{2}{n''}\right)\nu_0 + \left(\frac{1}{n_1''} - \frac{2}{n'} - \frac{2}{n''}\right)\nu_1 + \left(\frac{2}{n_2'} + \frac{1}{n_0''} + \frac{1}{n_1''} - \frac{4}{n'} - \frac{4}{n''}\right)\nu_2 + \left(\frac{1}{n_0''} + \frac{1}{n_1''} - \frac{4}{n'} - \frac{4}{n''}\right)\nu_4 + \left(\frac{6}{n_0''} + \frac{1}{n_1''} - \frac{2}{n'} - \frac{14}{n''}\right)\nu_6,$$

$$\frac{1}{R}\frac{d^2\nu_4}{dt^2} = \left(\frac{1}{n_0''} - \frac{2}{n'} - \frac{2}{n''}\right)\nu_0 + \left(\frac{1}{n_1''} - \frac{2}{n'} - \frac{2}{n''}\right)\nu_1 + \left(\frac{1}{n_0''} + \frac{1}{n_1''} - \frac{4}{n'} - \frac{4}{n''}\right)\nu_2 + \left(\frac{2}{n_4'} + \frac{1}{n_0''} + \frac{1}{n_1''} - \frac{4}{n'} - \frac{4}{n''}\right)\nu_4 + \left(\frac{6}{n_0''} + \frac{1}{n_1''} - \frac{2}{n'} - \frac{14}{n''}\right)\nu_6,$$

$$\frac{1}{R}\frac{d^2\nu_6}{dt^4} = \left(\frac{6}{n_0''} - \frac{1}{n'} - \frac{7}{n''}\right)\nu_0 + \left(\frac{1}{n_1''} - \frac{1}{n'} - \frac{7}{n''}\right)\nu_1 + \left(\frac{6}{n_0''} + \frac{1}{n_1''} - \frac{2}{n'} - \frac{14}{n''}\right)\nu_2 + \left(\frac{6}{n_0''} + \frac{1}{n_1''} - \frac{2}{n'} - \frac{14}{n''}\right)\nu_4 + \left(\frac{1}{n_6'} + \frac{36}{n_0''} + \frac{1}{n_1''} - \frac{1}{n'} - \frac{49}{n''}\right)\nu_6.$$

Эта система линейных дифференциальных уравнений удовлетворяется решениями вида

$$\nu_0 = \alpha e^{rt}, \quad \nu_1 = \beta e^{rt}, \quad \nu_3 = \gamma e^{rt}, \quad \nu_4 = \lambda e^{rt}, \quad \nu_6 = \mu e^{rt},$$

где α, β, γ, λ, μ, r определены системой однородных алгебраических уравнений относительно α, β, γ, λ, μ:

$$\left[R\left(\frac{1}{n_0'} + \frac{1}{n_0''} - \frac{1}{n'} - \frac{1}{n''}\right) - r^2\right]\alpha - R\left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''}\right)\beta + R\left(\frac{1}{n_0''} - \frac{2}{n'} - \frac{2}{n''}\right)\gamma + R\left(\frac{1}{n_0''} - \frac{2}{n'} - \frac{2}{n''}\right)\lambda + R\left(\frac{6}{n_0''} - \frac{1}{n'} - \frac{7}{n''}\right)\mu = 0;$$

$$-R\left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''}\right)\alpha + \left[R\left(\frac{1}{n_1'} + \frac{1}{n_1''} - \frac{1}{n'} - \frac{1}{n''}\right) - r^2\right]\beta + R\left(\frac{1}{n_1''} - \frac{2}{n'} - \frac{2}{n''}\right)\gamma + R\left(\frac{1}{n_1''} - \frac{2}{n'} - \frac{2}{n''}\right)\lambda + R\left(\frac{1}{n_1''} - \frac{1}{n'} - \frac{7}{n''}\right)\mu = 0;$$

$$R\left(\frac{1}{n_0''}-\frac{2}{n'}-\frac{2}{n''}\right)\alpha+R\left(\frac{1}{n_1''}-\frac{2}{n'}-\frac{2}{n''}\right)\beta+\left[R\left(\frac{2}{n_2'}+\frac{1}{n_0''}+\frac{1}{n_1''}-\right.\right.$$
$$\left.\left.-\frac{4}{n'}-\frac{4}{n''}\right)-r^2\right]\gamma+R\left(\frac{1}{n_0''}+\frac{1}{n_1''}-\frac{4}{n'}-\frac{4}{n''}\right)\lambda+R\left(\frac{6}{n_0''}+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{n_1''}-\frac{2}{n'}-\frac{14}{n''}\right)\mu=0;$$

$$R\left(\frac{1}{n_0''}-\frac{2}{n'}-\frac{2}{n''}\right)\alpha+R\left(\frac{1}{n_1''}-\frac{2}{n'}-\frac{2}{n''}\right)\beta+R\left(\frac{1}{n_0''}+\frac{1}{n_1''}-\frac{4}{n'}-\frac{4}{n''}\right)\gamma+$$
$$+\left[R\left(\frac{2}{n_4'}+\frac{1}{n_0''}+\frac{1}{n_1''}-\frac{4}{n'}-\frac{4}{n''}\right)-r^2\right]\lambda+R\left(\frac{6}{n_0''}+\frac{1}{n_1''}-\frac{2}{n'}-\frac{14}{n''}\right)\mu=0;$$

$$R\left(\frac{6}{n_0''}-\frac{1}{n'}-\frac{7}{n''}\right)\alpha+R\left(\frac{1}{n_1''}-\frac{1}{n'}-\frac{7}{n''}\right)\beta+R\left(\frac{6}{n_0''}+\frac{1}{n_1''}-\frac{2}{n'}-\frac{14}{n''}\right)\gamma+$$
$$+R\left(\frac{6}{n_0''}+\frac{1}{n_1''}-\frac{2}{n'}-\frac{14}{n''}\right)\lambda+\left[R\left(\frac{1}{n_6'}+\frac{36}{n_0''}+\frac{1}{n_1''}-\frac{1}{n'}-\frac{49}{n''}\right)-r^2\right]\mu=0.$$

Значения r являются корнями алгебраического уравнения десятой степени:

$$\Delta(r)=\begin{vmatrix} A_1-r^2 & -B_1 & \Gamma_1 & M_1 \\ -A_2 & B_2-r^2 & \Gamma_2 & M_2 \\ A_3 & B_3 & \Gamma_3-r^2 & M_3 \\ A_4 & B_4 & \Gamma_4 & M_4 \\ A_5 & B_5 & \Gamma_5 & M_5-r^2 \end{vmatrix}=0,$$

где, A_i, B_i, Γ_i, L_i, M_i — коэффициенты α, β, γ, λ, μ в этой системе однородных уравнений относительно α, β, γ, λ, μ.

Так как квадратичная форма $(-\Delta\Phi)$ симметрична и положительно определенная, то все корни r^2 этого уравнения действительные, и, следовательно, пять корней r_1, r_2, r_3, r_4, r_5 — отрицательные, а остальные пять $r_6=-r_5, r_7=-r_4$, $r_8=-r_3$, $r_9=-r_2$, $r_{10}=-r_1$ — положительные. В общем случае, когда T и p выбраны произвольно, эти корни простые. Общим решением системы дифференциальных уравнений, следовательно, будет

$$\nu_0(t)=C_1\alpha_1 e^{r_1t}+C_2\alpha_2e^{r_2t}+\ldots+C_5\alpha_5e^{r_5t}+C_6\alpha_6e^{r_6t}+C_7\alpha_7e^{r_7t}+\ldots$$
$$\ldots+C_{10}\alpha_{10}e^{r_{10}t}$$

тоже для $\nu_1(t)$, $\nu_2(t)$, $\nu_4(t)$, $\nu_5(t)$. Но так как при равновесии системы все $\nu_i(t)$ равны нулю, то $\nu_i(+\infty)=0$ и, следовательно, нужно положить $C_6=C_7=C_8=C_9=C_{10}=0$.

Таким образом, мы имеем

$$\nu_0(t)=C_1\alpha_1e^{r_1t}+C_2\alpha_2e^{r_2t}+C_3\alpha_3e^{r_3t}+C_4\alpha_4e^{r_4t}+C_5\alpha_5e^{r_5t}:$$
$$\nu_1(t)=C_1\beta_1e^{r_1t}+C_2\beta_2e^{r_2t}+C_3\beta_3e^{r_3t}+C_4\beta_4e^{r_4t}+C_5\beta_5e^{r_5t};$$
$$\nu_2(t)=C_1\gamma_1e^{r_1t}+C_2\gamma_2e^{r_2t}+C_3\gamma_3e^{r_3t}+C_4\gamma_4e^{r_4t}+C_5\gamma_5e^{r_5t};$$
$$\nu_4(t)=C_1\lambda_1e^{r_1t}+C_2\lambda_2e^{r_2t}+C_3\lambda_3e^{r_3t}+C_4\lambda_4e^{r_4t}+C_5\lambda_5e^{r_5t};$$
$$\nu_5(t)=C_1\mu_1e^{r_1t}+C_2\mu_2e^{r_2t}+C_3\mu_3e^{r_3t}+C_4\mu_4e^{r_4t}+C_5\lambda_5e^{r_5t}.$$

Константы интегрирования определяются начальными значениями $\nu_i(t)$ для $t=0$.

Следовательно, получим

$$\nu_0(0) = C_1\alpha_1 + C_2\alpha_2 + C_3\alpha_3 + C_4\alpha_4 + C_5\alpha_5;$$
$$\nu_1(0) = C_1\beta_1 + C_2\beta_2 + C_3\beta_3 + C_4\beta_4 + C_5\beta_5;$$
$$\nu_2(0) = C_1\gamma_1 + C_2\gamma_2 + C_3\gamma_3 + C_4\gamma_4 + C_5\gamma_5;$$
$$\nu_4(0) = C_1\lambda_1 + C_2\lambda_2 + C_3\lambda_3 + C_4\lambda_4 + C_5\lambda_5;$$
$$\nu_6(0) = C_1\mu_1 + C_2\mu_2 + C_3\mu_3 + C_4\mu_4 + C_5\mu_5;$$

Подобным образом можно получить соответствующие уравнения при ловиях, когда можно допустить диссоциацию H_2O на ионы H^+ и HO^- появление гремучего газа во второй фазе.

Случай, когда в первой и второй фазе имеется только H_2O и CO_2 может ужить контрольным решением для более общей формы рассматриваемого проса.

Нами было показано [1], что полученные таким образом интегралы нератимых процессов ведут к феноменологическим соотношениям Онзагера, торые являются первыми интегралами наших дифференциальных уравний.

Выводы

1. Рассмотрено состояние равновесия в системе $H_2O—CO_2$.
2. Получены дифференциальные уравнения, выражающие состояние авновесия, и даны их решения.

Болгарская Академия наук
София

Поступила
26.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Kyrille Popoff, Les bases mathématiques de la théorie des processus thermodynamiques irréversibles. Paris, Gauthier-Villars, 1956. Prix Henuri de Parvilla pour 1957 de l Académie des Sciences de Paris.
2. L. Onsager, Phys. Rev., 37, 405, 1931; 38, 2265, 1931.
3. M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, Berlin—Leipzig, Walter Gruiter, 1930.
4. P. Pascal, Traité de chimie minérale, Paris, Masson, 1932.
G. Charlot, D. Bezier, Méthodes modernes d'analyse quantitative, Paris, 1949.

THE APPLICATION OF THE THERMODYNAMICS OF IRREVERSIBLE PROCESSES TO PHASE THEORY. THE CASE OF TWO COMPONENTS IN TWO PHASES

Kyrille Popoff *(Sofia)*

The equilibrium state of the system $H_2O—CO_2$ has been examined. Differential equations of this state have been obtained and their solution has been given.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ИОННАЯ ГИДРАТАЦИЯ И ЕЕ МЕХАНИЗМ

СТРУКТУРА И РАЗМЕРЫ ГИДРАТИРОВАННЫХ ИОНОВ

А. Ф. Капустинский

С тех пор как основоположник гидратной (сольватной) теории раство-ров Д. И. Менделеев установил существование определенных соедине-ний растворенного тела и растворителя, находящихся в состоянии равно-весной диссоциации, прошло около трех четвертей века. Введение И. А. Каб-луковым идеи о гидратации ионов привело к сближению точек зрени представителей физической и химической теории [1]. Позже появилос большое число исследований, посвященных электролитам [2], однак до настоящего времени нет еще должной ясности в представлениях о ра: мерах и структуре сольватированных частиц.

Высказанная некоторое время тому назад нами общая теория теплоем костей и энтропий электролитов исходила из ныне общепринятой модел жидкой воды по Берналлу и Фаулеру [3], согласно которой воду следуе считать мобильной квазикристаллической системой тетраэдрического ан туража. Рассматривая тепловое движение ионов как движение электроза ряженных частиц в среде с неоднородной диэлектрической постоянной и используя имеющее в подобных случаях полукачественный, полуколи чественный характер уравнение Борна-Бьеррума, эта теория позволил обосновать находящуюся в соответствии с опытом связь упомянутых термо динамических величин с зарядами и кристаллохимическими радиусам ионов [4].

Однако представление об ионной гидратации, разработке которого было посвящено большое число исследований многих авторов, особенно К. П. Мищенко и его учеников [5], все еще не объяснило полностью меха-низм этого важного физико-химического явления. В частности, продол-жал оставаться дискуссионным вопрос о размерах гидратированных ионов Существовали только эмпирические попытки Фоэта [6], Фервея [7] Латимера, Питцера и Сланского [8], Латимера и Пауэлла [9], Латимера [10] подойти к его разрешению*. Между тем, опубликованные в самое по-следнее время работы позволяют, как нам кажется, по-новому подойти к анализу данной проблемы, контролируя теоретическим расчетом каждый шаг в установлении предлагаемых структур и намечаемого механизма. Этому анализу и будет посвящена настоящая статья.

Взаимная корреляция термодинамических характеристик ионов при помощи данных кристаллохимии. Возможность установления ионных размеров в водных растворах

Объяснение термических свойств ионов тепловым движением их в квази-кристаллической структуре жидкой воды с учетом перемещения частиц, имеющих определенные заряды и радиусы в среде с меняющейся диэлек-трической постоянной, позволило сделать шаг вперед в понимании природы

* Имеются в виду статистические методы нахождения координации и размеров ионов. Кинетические, в частности, исходящие из измерений электропроводностей, как правило, приводят лишь к грубой оценки порядка величин. В некоторых случаях, однако, они приводят к выводам, находящимся в близком согласии с результатами, получаемыми термодинамическим путем; здесь следует отметить работу Н. Е, Хомутова [11]

лектролитов. Оно же оказалось хорошим средством классификации опытных данных взаимной корреляции термодинамических характеристик ионов и, следовательно, предвидения свойств еще не исследованных объектов, поскольку для каждой группы (и для периода) системы элементов Д. И. Менделеева такие характеристики являются линейной функцией как заряда иона e, так и обратной величины кристаллохимического ионного радиуса $1/r_{\text{крист}}$.

Хорошо известно, что размеры частиц зависят и от их координационных чисел и от агрегатного состояния системы, а потому априорно нельзя быть уверенным в том, что надежно установленные В. М. Гольдшмидтом [12] для кристаллов типа каменной соли размеры сохраняют свое числовое значение для ионов в жидкой воде. Желательной казалась попытка нахождения радиусов гидратированных ионов. Заряды, очевидно, не претерпевают изменения в воде сравнительно с решеткой твердого тела. Поэтому можно было надеяться, что, варьируя значения ионных размеров, мы придем к системе радиусов, позволяющей представить термические константы для всех ионов любого знака, заряда и электронной архитектуры единообразной функцией от $e/r_{\text{водн}}$, где $r_{\text{водн}}$ представляло бы собою радиус иона в водной среде. И действительно поиски в этом направлении повели к успеху. Оказалось, что если принять для любых катионов [13]

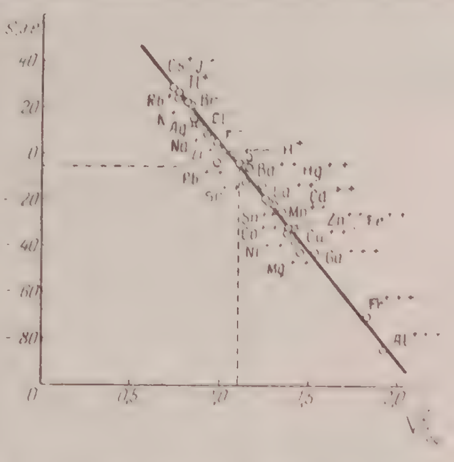


Рис. 1. Зависимость ионных энтропий в водных растворах от корня квадратного из заряда, деленного на радиус гидратированного иона. Энтропии абсолютные, полученные делением энтропии йодистого цезия в водной среде пополам. Пунктир отвечает положению гидратированного иона водорода

$$r_{\text{водн}} = r_{\text{крист}} + 0{,}28$$

и для любых анионов

$$r_{\text{водн}} = r_{\text{крист}} - 0{,}28,$$

то для всех исследованных ионов получается линейная связь между энтропией и $\sqrt{e/r_{\text{водн}}}$ (рис. 1). В этих выражениях радиусы приведены в ангстремах.

Таким образом с большой долей вероятия можно было считать $r_{\text{водн}}$ радиусами гидратированных ионов и вычислить их из кристаллохимических размеров (см. табл. 1).

За основу здесь следует принять полуэмпирическую систему В. М. Гольдшмидта [12], находящуюся в наилучшем соответствии с рентгенометрическим опытом. Большая часть этой работы была выполнена нами совместно с С. И. Дракиным и Б. М. Якушевским [13] еще в 1953 г. Кроме того, в нижеприлагаемой более полной сводке (см. таблицу) добавлены значения для радия с учетом данных Шульце [14], для скандия, иттрия, лантана, актиния и лантаноидов по Гольдшмидту и для актиноидов по Захариазену [15], а также с учетом данных нашей последней работы [16]. При этом для перехода от системы Захариазена к принятой нами за основу системе Гольдшмидта, мы учитывали постоянный инкремент +0,13 Å как усредненную величину, на которую отличаются данные первой системы от данных второй для церия, тория, лантана и иттрия. Величина этой поправки поддерживается также работой Темпльтона и Даубена [17], нашедших, что размеры трехвалентных частиц америция и неодима одинаковы. Возможная погрешность составляет ±0,02 Å. Все эти цифры для удобства пользования ими расположены в форме периодической системы, так же как в монографии Б. Ф. Ормонта [18].

Радиус гидратированного протона найден при помощи рис. 1 (см. пунктир) равным 0,83 Å.

Координационные числа ионов в водных растворах и механизм гидратации как динамического процесса замещения ионами молекул воды в ее квазикристаллической структуре

Как это отчетливо видно на рис. 1, все ионы проявляют единообразную зависимость от зарядов и радиусов в водной среде. Она справедлива как для анионов, так и для катионов, причем для любого заряда. Но отсюда уже легко сделать и первый шаг в направлении понимания физического смысла термина «размеры гидратированных ионов». Из кристаллохимии

Таблица 1

Радиусы гидратированных ионов (Å)
(координационное число 4)

Группа	I	II	III*	IV*	V*	VI*	VII*	VIII*	IX*	X*	I*	II*	III	IV	V	VI	VII
Оболочка																	
1 (K)	H^{+} 0,83																
2 (L) (He)	Li^{+} 1,06	Be^{2+} 0,62															F^{-} 1,05
3 (M) (Ne)	Na^{+} 1,26	Mg^{2+} 1,06											Al^{3+} 0,85	Si^{4+} 0,67	—	S^{2-} 1,92	Cl^{-} 1,53
4 (N) (Ar и Cu)	K^{+} 1,61	Ca^{2+} 1,34	Sc^{3+} 1,11	Ti^{4+} 0,92 Ti^{3+} 0,97	V^{3+} 0,93	Cr^{3+} 0,92	Mn^{3+} 1,19	Fe^{3+} 0,95 Fe^{2+} 1,11	Co^{3+} 1,10	Ni^{3+} 1,06	Cu^{2+} 1,07 Cu^{+} 1,24	Zn^{2+} 1,11	Ga^{3+} 0,90	Ge^{4+} 0,72	—	Se^{2-} 0,73	Br^{-} 1,68
5 (O) (Kr и Ag)	Rb^{+} 1,77	Sr^{2+} 1,55	Y^{3+} 1,34	Zr^{4+} 1,15	—	—	—	Ru^{4+} 0,93	Rh^{3+} 0,96	—	Ag^{+} 1,41	Cd^{2+} 1,31	In^{3+} 1,20	Sn^{3+} 1,32	—	—	J^{-} 1,92
6 (P) (Xe и Au)	Cs^{+} 1,93	Ba^{2+} 1,71	La^{3+} 1,50	Ce^{4+} 1,30 Ce^{3+} 1,46	—	—	—	Os^{4+} 0,95	—	—	—	Hg^{2+} 1,40	Tl^{+} 1,21	Pb^{2+} 1,60	—		—
7		Ra^{2+} 1,80	Ac^{3+} 1,52														

лантаноиды:

Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tu^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}
1,44	1,43		1,41	1,41	1,39	1,37	1,35	1,33	1,32	1,32	1,28	1,27

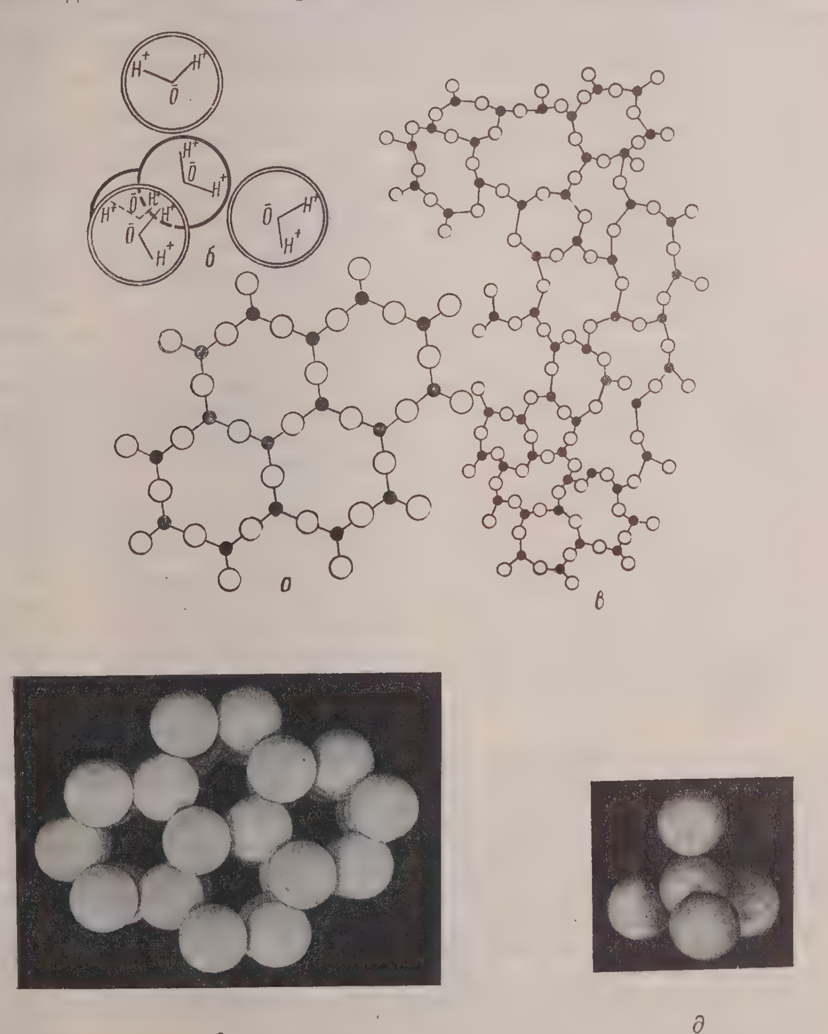
актиноиды:

Pa^{4+}	U^{4+}	Np^{4+}	Pu^{4+}	Am^{4+}	Cm^{4+}	Bk^{4+}	Cf^{4+}	E^{4+}	Fm^{4+}	Md^{4+}
1,39	1,36	1,35	1,33	1,32	1,31	1,29	1,28	1,27	1,25	1,24
Pa^{3+}	U^{3+}	Np^{3+}	Pu^{3+}	Am^{3+}	Cm^{3+}	Bk^{3+}	Cf^{3+}	E^{3+}	Fm^{3+}	Md^{3+}
1,48	1,46	1,44	1,43	1,42	1,40	1,38	1,37	1,35	1,33	1,32

хорошо известно, что размеры частиц существенно зависят от их окружения (антуража). Если бы для разных ионов их координационные числа были различны, то вместо единой для всех ионов линии рис. 1 мы получили бы ряд отрезков, каждый из которых отвечал бы определенному типу окружения иона молекулами воды. Поскольку этого на самом деле нет, мы неизбежно приходим к выводу о том, что для любых ионов координационное число всегда одно и то же.

Это положение полностью поддерживается выполненными О. Я. Самойловым [19] определениями координационных чисел в растворах электролитов, а также недавно опубликованными работами Генова и Еленкова [20]. Более того, в настоящее время хорошо известно не только их постоянство, но и их близость к четырем, а это позволяет сделать следующий шаг в трактовке гидратации. Поскольку общепринятой является предложенная Берналлом и Фаулером [3] модель жидкой воды как квазикристаллической тетраэдрической структуры, мобильной и характеризующейся координационным числом четыре, постольку естественным является объяснение гидратации как процесса динамического замещения моле-

л воды в ее структуре на растворенные катионы или же на анионы. ков, по крайней мере в грубых и основных чертах, механизм гидратации нов, предложенный нами совместно с О. Я. Самойловым [21], хорошо гласующийся также и с выполненными позже нами и И. И. Рузавиным 2] исследованиями теплопроводности растворов электролитов. Таким



ис. 2. Строение льда и квазикристаллическая структура жидкой воды; *а* — плоское зображение гексагональной структуры льда; *б* — тетраэдр молекул воды (шарообраз-ых), показывающий взаимную ориентацию водяных диполей; *в* — плоская схема, оторажающая подвижность в квазикристаллической структуре жидкости; *г* — пространтвенное изображение гексагональной структуры, показывающее сочетание отдельных етраэдров; *д* — пространственное представление тетраэдрического элемента квазиристаллической структуры жидкой воды; механизм гидратации иона состоит в замещении центрального шара сферическим ионом

бразом наблюдаемое единообразие в ходе изменения т рмодинамических ункций ионов с изменением $e/r_{\text{водн}}$ (рис. 1) прекрасно согласуется как с олученным совершенно независимым путем постоянством универсалього «водяного» координационного числа (четыре), так и с представлением механизме гидратации, опирающемся на современную теорию строения кидкой воды.

В своем тепловом движении ионы как бы замещают молекулы воды в ее структуре, схематически представленной на рис. 2. Все это служит впол не удовлетворительной поддержкой реальности полученных нами оценок размеров частиц в водной среде.

Изменение кристаллохимических размеров катионов и анионов в результате гидратации и объяснение постоянства, а также числового значения этого изменения

Как бы ни были убедительны аргументы в пользу высказанного выше взгляда на механизм гидратации и на вывод системы водных радиусов их можно было бы считать сколько-нибудь исчерпывающими только при условии удовлетворительного объяснения постоянства инкремента (0,28Å отличающего водные радиусы от кристаллохимических. Такое объяснение может быть представлено: более того оказывается возможным вывести даже приближенное числовое значение названного инкремента.

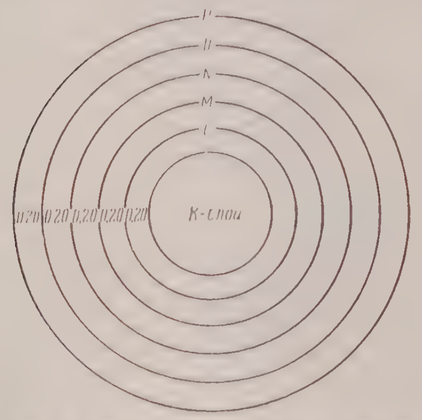


Рис. 3. Схема, изображающая одинаковость размеров электронных оболочек иона

Отправным пунктом здесь является установленный автором [23] факт правильности изменений размеров ионов благородногазового типа с ростом числа квантовых слоев, как показано на рис. 3, так что «толщина» каждого слоя составляет почти точно 0,20Å. Исключением является только ближайший к ядру K-слой, который в наши построения в этой статье вообще не входит. Таким образом, приобретение или же потеря каждого квантового уровня или же, иными словами, электронного слоя ионной оболочки равносильно увеличению или же, соответственно, уменьшению радиуса на 0,20 Å.

Учитывая это обстоятельство, рассмотрим какой-либо конкретный пример взаимодействия растворенных катионов и анионов с молекулами воды. Рассмотрим катион калия с его K, L, M электронными оболочками, содержащими попарно расположенные электроны. Как мы уже знаем, гидратация приводит к образованию тетраэдрической конфигурации, плоское изображение которой дано на рис. 4, где видны три молекулы воды, окружающие ион калия, тогда как тождественная с первыми тремя четвертая молекула воды расположится над плоскостью чертежа. Катион, замещая молекулу воды в ее жидкой структуре, не только становится на место H_2O, но и, ориентируя четыре пары своих внешних электронов по направлению к находящимся в четырех вершинах тетраэдра молекулам H_2O, взаимодействует с ними. Это взаимодействие, прежде всего и более всего, сказывается на состоянии поверхностных электронных слоев каждого иона. Поскольку электроны «водяного» кислорода оказываются в мощном поле действия катиона, постольку последний может оттянуть к себе электронные пары четырех соседних кислородов воды, что дает $4 \times 2 =$ электронов, необходимых и достаточных для построения новой электронной оболочки N. Прибавление же к катиону нового квантового слоя (заштрихованного на схеме рис. 4) как раз и отвечает увеличению ионного радиуса на 0,20 Å. То же самое применительно не только к иону калия но и к любому катиону благородногазового типа (дано на рис. 5).

В структуре разбавленного раствора электролита квазикристаллическое строение жидкой воды является господствующим и определяющим

ктором, но отнюдь не единственным. Нельзя забывать и о средней аимной ориентации катионов и анионов, соответствующей ионной атэсфере по Дебаю и Гюккелю. Эта ориентация должна приводить к тетраэдрическому и не к октаэдрическому антуражу, а к окужению в первом слое иона данного знака бо́льшим числом противоложно заряженных ионов. Таким более высоким и, одновременно, отвеющим наиболее симметричному окружению, координационным числом вляется восемь, характерное для симметрии куба. Если это действительно

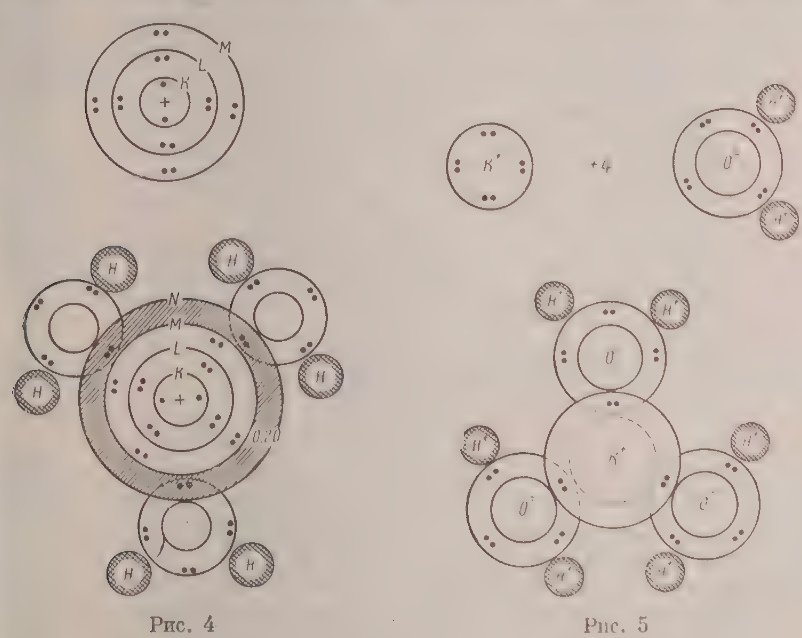


Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. Подробное рассмотрение процесса гидратации на примере иона калия. Верхняя часть рисунка — ион калия и расположение электронных пар на различных энергетических уровнях. В этой плоской схеме дано обозначение квантовых слоев. В нижней части рисунка дан гидратированный ион калия. По вертикали обозначены квантовые слои иона калия. Последний («приобретенный») слой заштрихован. Молекулы воды даны в плоскости; выделены электронные пары внешнего слоя иона кислорода; протоны даны заштрихованными кругами, чтобы подчеркнуть тетраэдрический характер гидратации; в плоской схеме представлены три молекулы воды, четвертая же находится над плоскостью чертежа. Поэтому изображены только три электронные пары из четырех «оттягиваемых» от кислорода молекул воды. Увеличение эффективного радиуса иона калия отвечает толщине заштрихованного слоя (0,20 Å).

Рис. 5. Общая схема гидратации катионов. Катионы обозначены K^+. Представлены только наружные слои электронов

так, то к найденному нами инкременту 0,20 Å должна быть внесена поправка для перехода от гольдшмидтовской системы, установленной для координационного числа шесть, к системе с координационным числом восемь.

Величина этой поправки легко находится при помощи общеизвестных методов кристаллохимии [24]. Проще всего ее вывел В. М. Гольдшмидт на примере хлористого аммония, дающего структуры типа и каменной соли NaCl, CsCl. Пример аммонийных солей кажется нам удачным, как это видно из аргументации Фаянса и Джонсона [25], положивших в основу расчетов объемных отношений в растворах именно аммонийные соли. Согласно рис. 6 поправка на изменение координации от шести к восьми равна 0,08 Å, а потому суммарное изме-

нение размеров любого катиона при гидратации его четырьмя молекулам воды должна составить

$$0{,}20 + 0{,}08 = 0{,}28\ \text{Å}$$

в очень хорошем соответствии с тем, что было найдено нами выше чис эмпирическим путем.

Прямо противоположная картина должна наблюдаться для аниона. Водяные диполи ориентируются к ним уже противоположными концами положительно заряженными протонами. Протон в сочетании с парой элек тронов «водяного» кислорода и парой электронов аниона образует водород ную связь. Благодаря возникновению такой мобильной водородной связи вода как бы оттягивает к себе от объемистого, и потому относительн

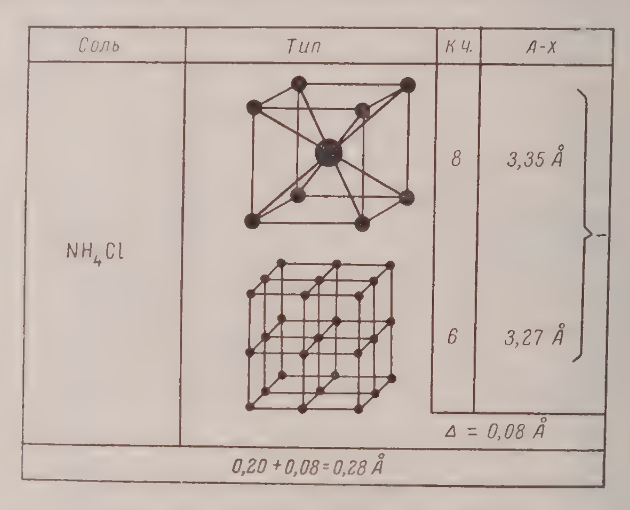


Рис. 6. Нахождение поправки Δ на ионную координацию

более слабого, аниона пару электронов, поступающих в общее пользо вание, утрачивающих свою четкую принадлежность к периферическому электронному слою аниона, который, таким образом, теряет ранее принад лежавший ему одному внешний слой. Поскольку и для анионов структур ный механизм гидратации таков же, т. е. число гидратирующих молекул воды также равно четырем, то и оболочка аниона должна уменьшиться на размер ($4 \cdot 2 = 8$ электронов), также отвечающий «толщине» одного элект ронного слоя и также исправленный на координацию, т. е. на 0,28 Å. Схема гидратации анионов в общем виде представлена на рис. 7.

Более сжато этот полный или же хотя бы частичный «сдвиг» электронных слоев, имеющий место при взаимодействии частиц, может быть представлен двумя уравнениями, из которых первое относится к гидратации катионов K^+, а второе — к гидратации анионов, A^-, причем различия в простран ственном расположении электронных уравнений отмечены при помощи простых и квадратных скобок:

$$:\ddot{K}^{+}: + 4\,:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H \rightarrow \left[\left(:\ddot{K}^{+}:\right)4:\right]\left(\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H\right)_4, \quad (1)$$

(над атомами O: H)

$$:\ddot{A}^{-}: + 4\,:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H \rightarrow \left[\left(A^{-}\right)\right]\left(:H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\right)_4. \quad (2)$$

(над атомами O: H)

Такое замечательное соответствие эмпирически установленным вели чинам превосходит все ожидания. Однако одновременно нельзя не отме-

ять и слабой стороны наших выводов. Прежде всего, мы произвольно распространяем результаты, справедливые для катионов благородногазового типа, на все ионы вообще. Кроме того, оценка уменьшения размеров анионов не имеет столь строгого характера, как это имеет место в выводе для катионов, и в значительной степени, основана на простой аналогии.

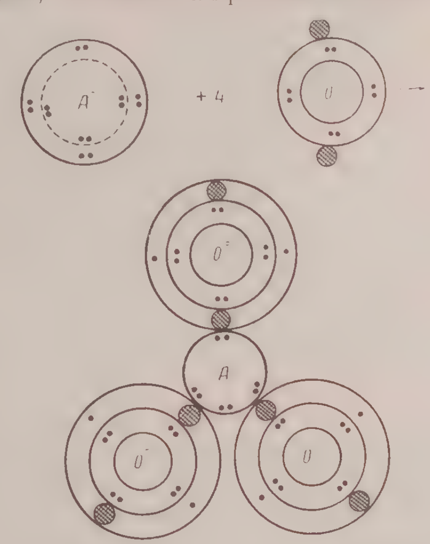


Рис. 7. Схема гидратации анионов. Анионы обозначены A^-—протоны заштрихованы шариками. Образование водородной связи изображается парами электронов (точки) по обе стороны протона. На схеме видно уменьшение эффективного радиуса аниона на толщину одного электронного слоя. Так же, как и в предыдущих схемах, следует иметь в виду, что четвертая молекула воды из числа тетраэдрически окружающих гидратируемый ион расположена над плоскостью чертежа

Наконец, в оценках размеров речь идет о сотых долях ангстрема, тогда как радиусы вообще не могут быть даны с точностью, большей чем ±0,02 Å. Несомненно, не следует игнорировать эти дефекты теории, несмотря на то, что они, как это следует из всего сказанного выше, практически не являются существенными. То же может быть сказано и о механизме гидратации. Он дан нами в основных и в грубых чертах и не только может, но должен быть дополнен более тонкими исследованиями.

Механизм изменения гидратации с разбавлением раствора. «Эвтектические» системы

Хотя все приведенные выше выводы относились к разбавленным системам, строение которых вполне определяется тетраэдрической квазикристаллической структурой доминирующей в них жидкой воды, они самым естественным образом связаны и с представлениями о строении систем концентрированных, что нетрудно показать при помощи схемы, относящейся к какому-либо конкретному примеру, например к системе хлористый кальций — вода (см. табл. 2).

В области, противоположной крайним разбавлениям, а именно для насыщенных растворов, кристаллическая фаза может сосуществовать с ионным гидратом в воде того же состава и строения, которые имеют место для твердого кристаллогидрата. Так, твердый шестиводный кристаллогидрат $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, сосуществующий с жидкой водной фазой, в обеих фазах даст ионы $[Ca(H_2O)_6)]^{2+}$ и $2Cl^-$. Крайнее разбавление отвечает ионам только тетраэдрической гидратации, а именно $[Ca(H_2O)_4]^{2+}$ и $[Cl(H_2O)_4]^-$. От исходного и до конечного состояния происходит непрерывное смещение динамического равновесия в гомогенной жидкой фазе. Промежуточное состояние, являющееся собою смесь различных форм гидратации ионов, правильно было бы именовать системой «эвтектической».

Возможно, что с «эвтектической» системой и следует связывать представление о «границе полной сольватации», предположенное К. П. Мищенко

Таблица 2

Моделирование изменения гидратации ионов с разбавлением раствора $CaCl_2 \cdot 6H_2O$

$$Ca(H_2O)_6Cl \rightleftarrows Ca(H_2O)_6^{2+} + 2\,Cl^- \rightleftarrows \frac{Ca(H_2O)_6^{2+} + 2Cl^-}{Ca\,(H_2O)_4^{2+} + 2Cl(H_2O)_4^-} \rightleftarrows Ca(H_2O)_4^{2+} + 2Cl(H_2O)^-_4$$

Твердая фаза ⇄ насыщен. раствор ⇄ эвтектика ⇄ разбавленный раствор
Кристалл Гомогенная жидкая фаза

Непрерывный переход, динамическое равновесие
Разбавление
⟶
Увеличение гидратации

Гидратационная характеристика (число H_2O на 1 ион):			
Катион: $6H_2O$ Анион: O	$6H_2O$ O	$6H_2O$ и $4H_2O$ O и $4H_2O$	$4H_2O$ $4H_2O$
6 : 3 = 2	6 : 3=2	6 :3=2 12 : 3=4 среднее: 3	12 : 3=4

и А. М. Сухотиным [5]; мы полагаем, что в действительности нет существенного противоречия между представлениями указанных исследователей, по-видимому, относящимися к областям бо́льших концентраций и нашими воззрениями, как это и следует из приведенной в данном разделе схемы. Как видно из последней, при разбавлении увеличивается гидратация, о чем можно судить по гидратационной характеристике, т. е. по среднему числу молекул воды, приходящихся на один ион, что и следовало ожидать.

Разумеется, наша схема динамического равновесного перехода от любых возможных в насыщенном растворе гидратов к универсальному состоянию тетрагидратов, господствующему в разбавленных системах, справедлива не только для хлористого кальция, избранного нами в качестве конкретного примера, но и для любых водных электролитов.

В заключение заметим, что, хотя все сказанное и относилось к системам электролит — вода, применение того же хода мысли к любым, в том числе и к неводным, растворам является вполне возможным.

Выводы

1. Ионные радиусы в водной среде отличаются от кристаллохимических на один и тот же числовой инкремент, равный +0,28 Å для катионов и —0,28 Å для анионов. Дана система радиусов водных ионов.

2. Механизм гидратации ионов в разбавленных растворах в грубых и основных чертах состоит в замещении молекул воды в ее жидкой тетраэдрической квазикристаллической структуре ионами, находящимися в тепловом движении.

3. Образующиеся гидраты катионов и анионов (независимо от знака и заряда) обладают тетраэдрической конфигурацией и, следовательно, характеризуются координационным числом четыре.

4. В структуре таких гидратов катионы присоединяют к себе четыре пары электронов от координированных с ними четырех кислородов молекул воды, благодаря чему их размер возрастает на «толщину» нового электронного слоя, равную +0,28 Å. Ориентация и действие водяных диполей в случае анионов обратны, что приводит к образованию водородных связей аниона с молекулами воды и к уменьшению радиуса на толщину электронного слоя —0,28 Å.

5. В насыщенном растворе возможны гидраты иного состава, в частности того же, что и в твердых кристаллогидратах. По мере его разбавле

ия раствор проходит через «эвтектическую» область, характеризующуюся осуществованием различных гидратных форм, и переходит в область азбавлений, характеризующихся универсальной для всех ионов тетраэдрической структурой.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова
Москва

Поступила
4.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

. А. Ф. Капустинский, Очерки по истории неорганической и физической химии в России, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1949.
2. Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, перевод под ред. А. Ф. Капустинского, ИИЛ, М, 1952.
3. J. Bernall and R. Fowler, J. Chem. Phys., 1, 515, 1933.
4. А. Ф. Капустинский, Ж. общ. химии, 12, 186, 1942.
5. К. П. Мищенко, Ж. физ. химии, 27, 1736, 1952; К. П. Мищенко и А. М. Сухотин, Ж. физ. химии, 28, 26, 1953.
6. A. Voet, Trans. Faraday Soc., 32, 1301, 1936.
7. E. Verwey, Recueil, trav. chim., 61, 127, 1942.
8. W. Latimer, K. Pitzer, C. Slansky, J. Chem. Phys., 7, 108, 1939.
9. W. Latimer and R. Powell, J. Chem. Phys., 19, 1139, 1951.
0. W. Latimer, J. Chem. Phys., 23, 90, 1955.
1. Н. Е. Хомутов, Ж. физ. химии, 30, 2160, 1956.
2. V. M. Goldschmidt, Ber., 60, 1263, 1927.
3. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин и Б. М. Якушевский, Ж. физ. химии, 27, 433, 1953.
4. G. Schulze., J. phys. Chem., (B), 32, 430, 1936.
5. См. «Актиниды» под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца; перевод под ред. А. В. Николаева, ИИЛ, Москва, 1955.
6. А. Ф. Капустинский, Кристаллография, 1, 382, 1956.
7. D. Templeton and C. Dauben, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4560, 1953.
8. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических вещества, ГТТИ, М. и Л. 1950.
9. О. Я. Самойлов, Докл. АН СССР, 81, 641, 1951; 77, 633, 1951; Изв. АН СССР, отд. хим. н., 3, 398, 1952; 4, 627, 1952.
0. Л. Генов, Докл. Болг. АН, 9, 23, 1956; Д. Еленков и Л. Генов, Докл. Болг. АН, 7, 37, 1954.
1. А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Ж. физ. химии, 26, 918, 1952.
2. А. Ф. Капустинский и И. И. Рузавин, Ж. физ химии, 30, 548, 1956.
3. А. Ф. Капустинский, Кристаллография, 1, 90, 1956.
4. Г. В. Бокий, Введение в кристаллохимию, Москва, 1954, стр. 128.
5. K. Fajans and J. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 64, 668, 1941.

IONIC HYDRATION AND ITS MECHANISM

A. F. Kapustinskiĭ (Moscow)

Summary

A system of hydrated ion radii is proposed that conforms excellently to the thermodynamic data characterizing the behavior of the different ions in aqueous solution. It as been shown that at infinite dilution all ions (irrespective of the sign and quantity ' their charge) possess the same coordination number in respect to the water molecules, amely 4. The presence of such a tetrahedral configuration is in agreement with Beral and Fowler's theory of the quasi-crystalline structure of liquid water. Consequently s a first approximation the mechanism of ionic hydration can be modeled as a process ' substitution by ions of molecules of water in its liquid structure, also characterized by tetrahedral entourage.

The existence of a constant increment of 0.28 Å distinguishing the hydrated ions from e crystalline corresponds to a drawing away of four electron pairs from the water mocule to the cation with the formation of a new electron shell at the ion undergoing hydraon or else to the transition from the anion of four electron pairs (i. e. also of an electon shell) to form hydrogen bonds with the water molecules.

It has been suggested that the change in hydration of the ions with concentration is ue to the passing of the hydrated forms, that in concentrated solutions are similar to ose in crystallohydrates, through an eutectic region, where at medium concentrations ere is an equilibrium mixture of different hydrates, to coordination numbers of four for l ions at infinite dilution.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

АВТОМАТИЧЕСКИЕ РЕГИСТРИРУЮЩИЕ ВЕСЫ

П. Д. Калинин и А. К. Кузнецов

Для изучения поведения веществ при нагревании широко пользуются термогра виметрическими методами [1—3].

В литературе описано большое число весов различных конструкций, использую щихся для этих целей. Первые модели были основаны на визуальном наблюдении по терь веса [4, 5]. Впоследствии была разработана система автоматической записи кри вой потери веса. В большинстве случаев использовалось изменение э. д. с. в индукци онной катушке при погружении в нее сердечника [6] или изменение силы тока фото элемента при увеличении или уменьшении его освещенности и др. Недостатком эти систем записи кривой потери веса является трудность создания хорошо стабилизиро ванного источника тока для питания соленоида или осветителя фотоэлемента.

Наряду с этим было разработано несколько конструкций весов [1, 7, 8], фикси рующих кривую изменения веса при помощи оптической системы. Эти весы также имел ряд недостатков. Вследствие влияни конвекционных потоков в печи, колеб лющих образец, запись кривой получа лась размытой. С целью избежать это недостаток Шевенар [9] предложил по местить печь не внизу под весами, ка это обычно делали, а сверху. Это сни жало влияние конвекционных потоко но вносило вместе с тем целый ряд кон структивных трудностей. Была создан [10] также очень сложная и громозд кая установка для термогравиметриче ких измерений, состоявшая из аналити ческих весов и фоторегистрирующей ка меры от пирометра Курнакова.

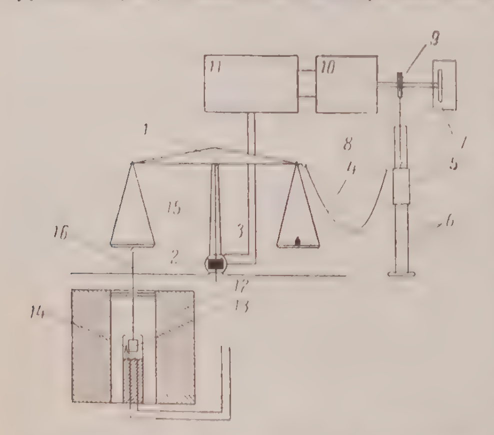


Рис. 1. Схема весов: *1* — аналитические весы; *2* — фотоэлемент; *3* — флажок; *4* — цепочка; *5* — груз; *6* — направляющие штанги; *7* — реохорд потенциометра ПП; *8* — трос; *9* — шкив; *10* — реверсивный мотор; *11* — электронный усилитель; *12* — печь; *13* — образец, *14* — термопара; *15* — стрелка весов; *16* — подвес

В настоящей статье приводит краткое описание прибора, автомати чески регистрирующего кривую потер веса образца и температуру печи. Кри вая потери веса может регистрироватьс при непрерывном подъеме температур (по заданной кривой) или при постоян ной температуре. Прибор состоит и следующих основных узлов: аналити ческие весы (демиферные), селеновы фотоэлемент ФСС 3У, электронный уси литель типа УЭ 109, реверсивный мото типа РД 09, потенциометр типа ПП электронный двухточечный потенцио метр типа ЭПП-09, печь.

К одному концу коромысла весов *1* (рис. 1) на платиновой проволоке *6* подвеши вается в тигельной печи *12* в специальном керамическом стакане образец *13*. Стака и печь закрываются разрезными крышками. В крышках имеются небольшие отверсти для прохода платиновой проволоки. Применение стакана и специальных крышек сн жает влияние конвекционных потоков.

К другому концу коромысла весов прикрепляется тонкая цепочка *4*, которая яв ляется демифером и, кроме того, служит компенсатором изменения веса образца. Ком пенсация потери веса осуществляется за счет того, что противоположный конец цепочк может опускаться или подниматься. К основанию весов между стойкой и стрелко крепится внизу фотоэлемент *2*. Фотоэлемент разрезан пополам и части его соединен последовательно. Можно также взять два фотоэлемента, соединенные последовательн

Фотоэлемент заклеен черной бумагой; над каждой половинкой фотоэлемента в бу маге проделано по круглому отверстию диаметром 3—4 *мм*.

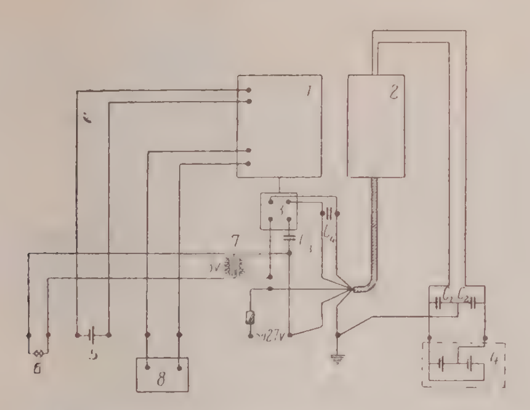


Рис. 2. Электрическая схема весов: *1* — потенциометр ПП; *2* — электронный усилитель; *3* — реверсивный мотор; *4* — фотоэлемент; *5* — батарея питания потенциометра ПП; *6* — осветитель фотоэлемента; *7* — трансформатор питания осветителя; *8* — электронный потенциометр; C_1— C_4—конденсаторы 1 μF

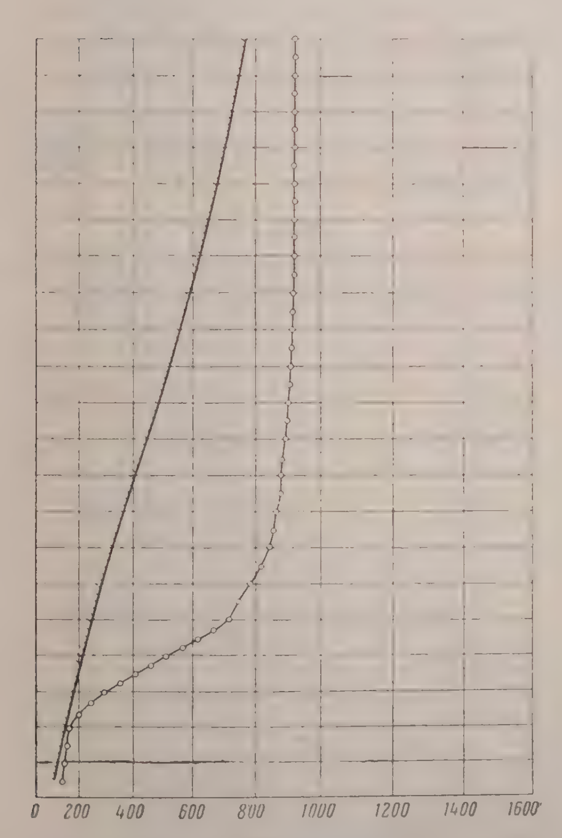


Рис. 3. Запись кривой обезвоживания борной кислоты: *1* — подъем температуры печи; *2* — потеря веса

На конце стрелки весов укрепляется бумажный флажок *3*, закрывающий оба о верстия фотоэлемента. Фотоэлемент освещается лампочкой на 3 V, помещенной в тру ке. Последняя устанавливается с таким расчетом, чтобы дневной свет не попадал в о верстия фотоэлемента. В случае уменьшения веса образца происходит наклон кор мысла весов и освещается правое отверстие фотоэлемента, вследствие чего возника фототок. Фототок после усилителя *11* подается к реверсивному мотору *10*. Последн поворачивает реохорд потенциометра *7* и связанный с ним шкив *9*. Посредством гибк го тросика *8*, укрепленного на шкиве, подымается груз *5* и вместе с ним конец компе сирующей цепочки *4*. Вращение реохорда происходит до тех пор, пока вес цепочки скомпенсирует потерю веса образца. Коромысло весов приходит в равновесие, закр ваются оба отверстия фотоэлемента и мотор останавливается.

В случае увеличения веса образца открывается правое отверстие фотоэлемен и вследствие этого реверсивный мотор вращается в обратном направлении.

Электродвижущая сила, снимаемая с реохорда потенциометра *, подается на эле тронный двухточечный потенциометр. Последний фиксирует кривую изменения ве Ко второй точке потенциометра подключается термопара, отмечающая температу печи **.

Нагрузка компенсирующей цепочки и, соответственно, показания электронно потенциометра градуируются при помощи аналитических разновесов, помещаемых чашку весов; малые доли веса градуируются при помощи рейтера.

Потеря веса образца не должна превышать половины веса цепочки. Для выпо нения этого условия подбирается серия цепочек различного веса, отградуированн для соответствующих величин потерь веса.

Образец может быть любого веса (не превышающего нагрузку, предусмотренну для данной конструкции весов), так как часть веса образца может быть всегда уравн вешена перед началом опыта разновесами на противоположной чашке весов.

Оба потенциометра (ЭПП и ПП) периодически проверяются по нулю. Точнос записи кривой потери веса велика, так как на всей длине шкалы электронного поте циометра (~270 *мм*) можно записать потерю веса, составляющую 0,1 *г* и менее.

Чувствительность аналитических весов, несмотря на применение компенсирующ цепочки, остается высокой и составляет примерно 0,001 *г*.

Электрическая схема весов дана на рис. 2. На рис. 3 приведен пример записи кр вой обезвоживания борной кислоты (навеска 0,5 *г*). Первые пять точек потенциомет подключены к термопаре и фиксируют температуру печи ***, кривая *1*.

Потеря веса образца записывается шестой точкой потенциометра. На крив видно, что выделение воды при нагревании борной кислоты идет в две стадии. Первая между 120—250°, вторая — 250—340°, что соответствует литературным данным [11

Институт химии силикатов АН СССР
Ленинград

Поступила
9.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. К. Келер, А. К. Кузнецов, Докл. АН СССР, 88, 1031, 1953.
2. Г. И. Воронков, Тр. IV совещания по экспериментальной минералогии петрографии, вып. 2. Изд-во АН СССР, Москва, 1953.
3. А. И. Цветков, Д. А. Виталь и М. Ю. Тельтофт, Изв. АН ССС Сер. геол., 5, 97, 1955
4. K. Honda, Sci. Repts Tohoku Univ., 4, 97, 1915.
5. Guichard, Bull. Soc. chim. France, 141, 37, 251, 1925.
6. Марон Микулинский, Ж. прикл. химии, 14, 30, 1941.
7. G. Riegel, C. S. Grove, J. Industr. Engng Chem., 14, 326, 1942.
8. C. E. Brovd, W. D. Harkins, J. Industr. Engng Chem., 14, 496, 1942.
9. P. Chevenard, Bull. Soc. chim. France, 10, 41, 1944.
10. З. Ф. Шахова, Е. Н. Семеновская, Заводск. лаборатория, № 1 1430, 1956.
11. А. В. Николаев, Физико-химическое изучение природных боратов, Изд- АН СССР, 1947.

AN AUTOMATIC RECORDING BALANCE

P. D. Kalinin and *A. K. Kuznetsov*

Summary

In the paper a description is presented of a balance with automatic recording the changes in weight of a specimen in the process of its thermal treatment.

The balance is designed according to the chain compensation principle using phot elements and a reversing motor.

The transition from weight to emf changes recorded by an electronic potentiomet is accomplished by a potentiometric arrangement constantly controlled by a normal cel

* Гальванометр потенциометра ПП на время опыта шунтируется.

** Вместо электронного потенциометра для записи кривых потери веса и темп ратуры печи можно воспользоваться зеркальными гальванометрами и фоторегистр рующей камерой (пирометром Курнакова).

*** Запись производилась на 6-точечном потенциометре.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 7

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ СХЕМЫ РЕФРАКТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

С. В. Горбачев и Л. П. Холпанов

В статье [1] был предложен рефрактографический метод определения концентраци во время электролиза.

Измерение концентрации электролита $CuSO_4$ во время электролиза проводилось прямоугольной кювете. Анод располагался на дне кюветы, катод осторожно накладывался поверх раствора.

Измеряемое тело (раствор $CuSO_4$) приводилось в оптический контакт с плоской порхностью призмы и освещалось пучком лучей, скользящих вдоль той катетной грани ризмы, которая приклеивалась к прямоугольной кювете. Таким образом предельный

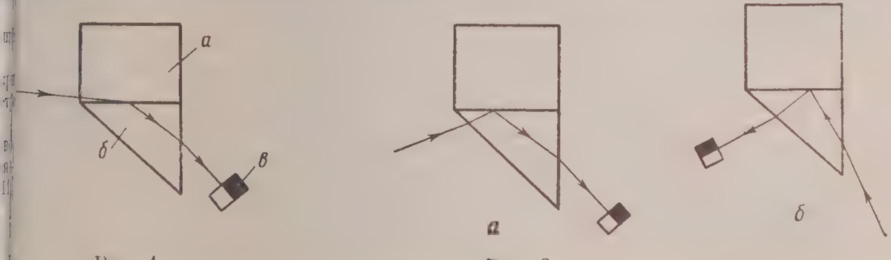


Рис. 1 Рис. 2

ис. 1. Принципиальная схема хода луча, предложенная в статье [1]: *а* — кювета исследуемым раствором; *с* — граница черной и светлой части поля зрения; *б* — призма

ис. 2. Предлагаемая принципиальная схема хода луча: *а* — луч падает на гипотенузную грань призмы; *б* — луч падает на катетную грань призмы

уч скользил в изучаемом растворе вдоль одной катетной грани, преломлялся в призме выходил с другой катетной грани, как это показано на рис. 1. Граница светлой и ерной части поля зрения, получаемая на катетной грани, фиксировалась при помощи отографической пластинки.

Хотя указанный метод может быть продуктивно использован при многих измениях, однако он не лишен недостатков. Как уже раньше упоминалось, скользящий учок лучей, прежде чем преломиться в призме, проходит через исследуемый раствор. а разных расстояниях от электрода концентрация раствора различна, а потому и луч, роходя в зонах с различными градиентами концентрации, отклоняется от своего перначального направления. Конечно, такое отклонение луча в зоне раствора не измеит границы черной и светлой части поля зрения, но окажет влияние на интенсивность адающего луча. А при регистрации границы светлой и черной части поля зрения фотоафическим методом такие изменения интенсивности падающего луча, приходящего границе светлого и черного поля, могут вызвать кажущиеся изменения в положении амой границы, что, наконец, не может не повлиять на точность определения концентрации электролита.

Указанных источников погрешностей можно избежать, если пучком лучей освещать две другие грани, не соприкасающиеся непосредственно с раствором, т. е. так, ак показано на рис. 2 (*а*, *б*). В предлагаемом варианте пучок лучей не проходит чеез толщу раствора и граница светлой и черной части поля зрения наблюдается на поерхности призмы, только соприкасающейся с изучаемым раствором. Поэтому все еточности в определении концентрации, связанные с искривлением пути луча, проодящего через раствор с градиентом концентрации, отпадают.

Этот метод может быть использован при определении концентрации электроли[...] во время электролиза, а также при определении концентрации вещества во врем[...] его растворения, поглощения и т. д.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
25.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев и Е. И. Грабова, Ж. физ. химии, 30, 1228, 1956.

AN IMPROVED OPTICAL SYSTEM FOR THE REFRACTOGRAPHIC METHOD OF INVESTIGATING THE DISTRIBUTION OF DISSOLVED SUBSTANCES

S. V. Gorbachev **and** ***L. P. Kholpanov*** *(Moscow)*

Summary

A technique has been proposed for determining the coefficient of refraction in solutio[...] in which diffusion and electrolysis are taking place.

In this method the ray of light does not pass through the solution with differe[...] concentration gradients. In this way errors are avoided due to deviation of the ray in t[...] region of differences in concentration.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 № 7

U-ОБРАЗНЫЙ ЖИДКОСТНЫЙ МАНОМЕТР СВЕРХВЫСОКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

Я. И. Коган

Среди многих типов приборов для измерения давлений газов и паров особое место занимают жидкостные U-образные манометры. Показания этих простейшего типа манометров являются непосредственной мерой разности давлений, не требуют калибровки, не зависят от природы газа и не зависят от величины абсолютного давления. Эти положительные особенности жидкостных манометров не удается, однако, использовать при измерениях достаточно малых разностей давлений ввиду сравнительно малой чувствительности таких приборов.

Известно много способов и конструкций, при помощи которых в некоторой мере удается повысить чувствительность жидкостных манометров.

В уникальных манометрах Релея [1] и Шредера и Райдера [2] за счет применения оптико-механических устройств для точного отсчета перемещения уровней в уширенных сосудах удавалось достичь чувствительности в 10^{-3} *мм* рт. ст. В широко известном жидкостном манометре Мак-Леода, основанном на предварительном сжатии газа, чувствительность достигает 10^{-5} *мм* рт. ст. Однако в этом манометре теряются основные преимущества простого U-образного манометра. Манометр Мак-Леода не пригоден для измерения малых разностей давлений в невакуумных условиях и не пригоден для измерений упругости паров, конденсирующихся при сжатии.

Распространенным способом повышения чувствительности жидкостных манометров является также применение видимой границы раздела в соединительной трубке манометра. В этом случае об изменении уровней можно судить по перемещению жидкости в соединительной трубке. Поскольку площадь сечения s соединительной трубки может быть взята весьма малой по сравнению с площадью сечения S каждого из уширенных сосудов, линейное перемещение l жидкости в трубке будет в соответствующее число раз большим, чем перемещение $\Delta h/2$ уровня в каждом уширенном сосуде:

$$l = \frac{S}{s}\frac{\Delta h}{2}. \qquad (1)$$

На использовании этого способа основаны известные манометры Генри [3] (с пузырьком воздуха), Смитса [4] (анилин и вода), Брау и Швертца [5] (спирт и керосин) и др. Однако чувствительность всех этих манометров не удается повысить в соответствии с возможной точностью измерения перемещения уровней, вытекающей из соотношения (1). В лучшем случае эти манометры реагируют на разность давлений около 0,01 *мм* жидкостного столба. Чувствительность манометров такого типа лимитируется противодействием, возникающим при перемещении индикаторного мениска по стенкам соединительной трубки. При перемещении границы раздела трех фаз поверхность трубки, контактировавшая с одной из жидкостей (или газом), должна вступать в контакт с другой жидкостью, не смешивающейся с первой. Равновесный краевой угол изменяется, и возникают капиллярные силы, противодействующие перемещению мениска. Малые разности давлений уравновешиваются этими силами, и изменения уровней не происходит. Возможность точного замера этого изменения остается не использованной.

В построенном нами жидкостном манометре вредное действие капиллярных сил исключается за счет применения в качестве индикатора перемещения жидкости в соединительной трубке взвешенных в жидкости коллоидных частиц [6]. Такие частицы, размером в несколько десятых долей микрона, имеют ничтожную скорость падения и весьма незначительное броуновское движение. Они строго следуют за движением жидкости, не вызывая противодействия ее перемещению; чувствительность манометра резко возрастает. При использовании относительно мало вязких жидкостей (например, дибутилсебацината) чувствительность манометра может быть доведена до 0,1 μ жидкостного столба.

Схема прибора изображена на рис. 1.

Два широких цилиндрических сосуда *1*, содержащих манометрическую жидкость с коллоидными частицами, сообщаются между собой соединительной трубкой *2*. В трубке последовательно включены клапан *3* и прозрачная кювета *4*. Клапан *3* разобщает жидкость в соединительной трубке и приоткрывается только на время наблюде-

ния частиц. Он состоит из двух прошлифованных дисков с отверстиями. Поворото подвижного диска отверстия совмещаются, и клапан пропускает жидкость, при воз вращении диска отверстия перекрываются. Соответствующие положения ручки имею легкую фиксацию. Такое устройство клапана позволяет манипулировать с ним в время измерений без приложения к прибору значительных усилий, которые часто воз никают при повороте пробковых кранов и могут повлиять на равновесие уровней даж в фундаментально установленном приборе. Кювета 4 выполнена из плексигласа. Он имеет плоские наружные стенки и цилиндрический внутренний канал. В месте наблю дения частиц, вблизи центра кюветы, стенки ее полируются. Наблюдение частиц про изводится при боковом освещении по обычной схеме ультрамикроскопа. Свет от ламп 5 через микроскоп 6 со щелью 7 фокусируется на оси канала кюветы. Нить лампы щель устанавливаются параллельно этой оси. Частицы наблюдаются через микроско

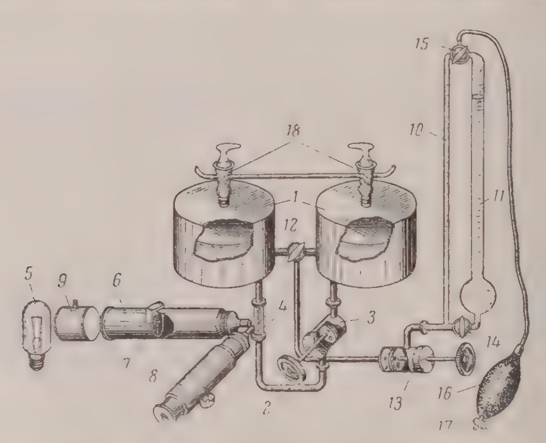


Рис. 1. Схема устройства манометра

8, расположенный под прямым углом к микроскопу 6 и к оси кюветы. Для уменьшения нагрева жидкости освещающий пучок лучей проходит водяной фильтр 9.

Определение измеряемой разности давлений может производиться тремя различными способами.

1. По величине полного перемещения жидкости в соединительной трубке. Для измерения перемещения частиц по оси трубки микроскоп 8 имеет окулярную шкалу. Если δ — цена деления шкалы в плоскости объекта, то перемещению частиц по оси канала на n делений соответствует среднее перемещение жидкости в соединительной трубке $l = 1/2\ n\delta$. Измеряемая разность уровней будет

$$\Delta h = n\delta \frac{s}{S}. \tag{2}$$

Этот способ пригоден для измерения только самых малых смещений равновесия, когда полное перемещение жидкости по оси кюветы не превышает нескольких диаметров поля зрения микроскопа. Кроме того, он требует большой затраты времени, так как установление полного равновесия, особенно в вязкой жидкости, происходит медленно.

2. По начальной скорости $\Delta n/\Delta t$ перемещения частиц. Эта скорость для ламинарного течения пропорциональна Δh. Коэффициент пропорциональности можно определить опытным путем. При этом необходимо учитывать также его зависимость от температуры, связанную с влиянием последней на вязкость манометрической жидкости. Этот способ дает возможность производить измерения достаточно быстро, так как не требует ожидания установления равновесия. Для расширения диапазона его использования клапан 3 может открываться в разной степени путем совмещения отверстий разного диаметра. Каждой позиции клапана соответствует свой коэффициент пропорциональности. Важным преимуществом второго способа измерения является также возможность сохранения практически постоянного положения уровней, что исключает необходимость поправки на изменение объема при измерениях разности давлений в замкнутых сосудах. Объем жидкости, перемещенный за время определения скорости перетекания, мал, и им можно пренебречь. При необходимости он может быть учтен по формуле (2).

3. По количеству жидкости, добавленной в сосуд с меньшим давлением газа или убавленной из сосуда с большим давлением для компенсации измеряемой разности давлений. Движение коллоидных частиц в этом случае служит лишь индикатором со-

тояния равновесия. Чтобы количество перетекающей жидкости за время наблюдения астиц было пренебрежимо малым, клапан 3 приоткрывается сначала в малой степени и лишь при подходе к равновесию устанавливается в положение максимального прохода жидкости. Добавление (или убавление) компенсирующего объема жидкости, а также измерение этого объема осуществляется при помощи набора мерных бюреток 10 и 11 разного диаметра и соответственно разной точности градуировки. Жидкость в бюретках сообщается с сосудами манометра через трехходовой кран 12 и клапан 13. Бóльшая бюретка во время использования малой бюретки отключается дополнительным краном 14. В верхней части бюретки сообщаются через трехходовый кран 15 с источником избыточного давления или разрежения воздуха. Для этой цели во многих случаях может быть применена резиновая груша 16 с отверстием, перекрываемым краном 17.

Описанный третий способ измерения может быть применен во всех случаях непосредственно или использован при калибровке прибора для измерений по второму способу. Присоединение манометра к системе, в которой измеряется разность давлений, осуществляется через краны 18. Краны 18 служат также для сообщения газовых объемов сосудов между собой накоротко. Для выравнивания температур весь прибор помещается в деревянный ящик, выложенный изнутри толстыми латунными листами.

Для простоты расчетов удобно брать следующие размеры элементов манометра: площадь сечения цилиндрических сосудов $S = 100$ *см*² (диаметр 113 *мм*); площадь сечения канала кюветы $s = 10$ *мм*² (диаметр 3,58 *мм*); деления в малой бюретке 0,01 *см*³, в большой 0,1 *см*³; десятикратный объектив микроскопа 8 и миллиметровую окулярную сетку ($\delta = 0{,}1$ *мм*). В этих условиях разности уровней в 1 μ соответствует перемещение жидкости по оси канала кюветы на 10 делений окулярной сетки или компенсирующий объем в 1 деление малой бюретки.

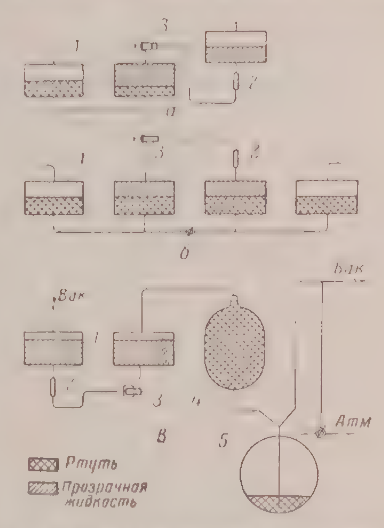


Рис. 2. Варианты схемы манометра с применением ртути: 1 — уширенные сосуды; 2 — прозрачная кювета; 3 — клапан; 4 — калиброванная емкость; 5 — резервная емкость

В качестве взвешенных частиц можно использовать, например, золь серебра, получаемый путем распыления в дуге, погруженной в жидкость. Образующиеся при этом частицы больших размеров с течением времени осаждаются на дно, а самые мелкие — диффундируют к стенкам. Во взвешенном состоянии остаются частицы требуемых промежуточных размеров; они могут сохраняться, например в вазелиновом масле в течение нескольких лет.

Описанные схема и устройство жидкостного манометра, основанного на использовании коллоидных частиц в качестве индикатора движения жидкости в соединительной трубке, могут иметь различные варианты, целесообразные для тех или иных конкретных назначений прибора. Так, например, если манометрической жидкостью, контактирующей с газом или паром, обязательно должна быть ртуть, т. е. непрозрачная жидкость, то манометр должен состоять из трех (рис. 2, *а*) или четырех уширенных сосудов (рис. 2, *б*). Промежуточные сосуды поверх уровня ртути заполняются прозрачной жидкостью, перемещение которой в соединительной трубке может индицироваться по движению коллоидных частиц. Формула (2) остается справедливой и для этих случаев, если в случае 2, *а* за эффективный удельный вес жидкости принимать $\gamma_{эф} = \gamma_{рт}$, а в случае 2, *б*: $\gamma_{эф} = 2\,\gamma_{рт} - \gamma_{пр.\,ж}$.

При работе с манометром в вакуумных условиях можно дополнительно увеличить его чувствительность в несколько десятков раз за счет предварительного сжатия газа по принципу манометра Мак-Леода (рис. 2, *в*). Большую степень сжатия здесь практически применить нельзя, так как конечный объем лимитируется в этом случае свободным объемом в одном из уширенных сосудов и не может быть сделан достаточно малым, а чрезмерное увеличение сосуда 4 вызывает неудобства. Однако уже при сжатии в 10—20 раз таким манометром можно измерять первоначальную разность давлений в 0,01—0,005 μ жидкостного столба, что недоступно для обычного манометра Мак-Леода. Конструкцию клапана 3 для вакуумных условий работы или при больших избыточных давлениях лучше выполнять без вывода оси наружу, а поворот осуществлять при помощи магнитной головки.

В заключение отметим, что описанный принцип действия прибора может быть использован не только для измерения малых разностей давлений, но и для построения сверхчувствительного уровня, способного ощущать относительное изменение вы-

соты оснований, на которых размещены уширенные сосуды, на доли микрона. Пр этом сами уширенные сосуды могут быть разнесены на большие расстояния. Для ис ключения влияния температурных изменений давления газа в этом случае свободны объемы над уровнем жидкости должны предварительно эвакуироваться и герметизиро ваться. В качестве уровня такой прибор может оказаться полезным при исследова ниях деформаций сооружений, медленных смещений земной коры и других аналогич ных процессов.

Автор выражает признательность механикам Н. Е. Соловьеву и В. В. Корсаков за участие в разработке и за изготовление узлов прибора.

Поступила
14.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Rayleigh, Philos. Trans. Roy. Soc., **A196**, 208, 1901; Z. phys. Chem., **37**, 713 1901.
2. J. E. Shrader, H. M. Ryder, Phys. Rev., **13**, 321, 1919.
3. A. Henry, Compt. rend., **155**, 1078, 1912.
4. Smith, Z. phys. Chem., **39**, 385, 1902.
5. J. Brow, F. Schwertz, Rev. Scient. Instrum., **18**, 183, 1947.
6. Я. И. Коган, Авт. свид. № 84521, заявл. 4 дек. 1948 г.

A SUPERSENSITIVE U-SHAPED LIQUID MANOMETER

***Ya. I. Kogan** (Electrostal)*

Summary

A description has been made of an U-shaped manometer with widened bulbs. A very high sensitivity (up to 10^{-4} *mm* of the liquid column) is achieved by the use of colloid particles suspended in the liquid as indicator of the liquid movement in the connecting tube. Three methods of determining the pressure difference are indicated: from the value of the total shift of the particles along the tube axis; from the initial velocity of the shift; from the volume of liquid compensating the shift. A highly sensitive level may also be designed on this principle.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 7

ДИСКУССИЯ

ОТВЕТ НА СТАТЬЮ С. П. ЖДАНОВА «К ВОПРОСУ О РОЛИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ПОРИСТОГО СТЕКЛА В АДСОРБЦИИ ВОДЫ»

А. Н. Сидоров и В. А. Никитин

В статье С. П. Жданова [1] имеются критические замечания по поводу интерпретации некоторых экспериментальных результатов, описанных в одной из наших работ [2] по исследованию адсорбции методами инфракрасной спектроскопии. Эти результаты в следующей работе [3] были нами уточнены на основе более полного экспериментального материала. В частности, было обнаружено уменьшение интенсивности полосы поглощения свободных поверхностных групп OH у 3749 $см^{-1}$ при адсорбции воды, которое в первой работе [2], проводившейся с недостаточно тонкими образцами, нам не удалось наблюдать вследствие больших оптических плотностей в области характеристических частот колебаний связей OH. Следует отметить, что С. П. Жданов, хотя и дает ссылку на существенную для наших выводов вторую работу, но не рассматривает и не учитывает содержащихся в ней новых данных и уточнений.

Во избежание дальнейших недоразумений следует подчеркнуть, что все опыты по исследованию адсорбции методами инфракрасной спектроскопии проводились нами на образцах пористого стекла, у которых в результате предварительной температурной обработки в вакууме при 450—550° поверхность была сильно дегидратирована. Именно к этому крайнему случаю следует относить наши выводы. Поскольку С. П. Жданов совершенно справедливо предлагает учитывать изменения состояния поверхности пористого стекла при прокаливании, уместно задать вопрос, к какому состоянию поверхности относится вывод о том, что именно OH группы являются особыми местами поверхности, на которых в первую очередь происходит адсорбция воды. Нам представляется, что этот вывод применим только к другому крайнему случаю, когда поверхность адсорбента практически полностью гидратирована. Если, таким образом, границы применимости наших выводов будут строго определены, тогда, действительно, все противоречия между нашими результатами и результатами адсорбционных измерений С. П. Жданова найдут должное разрешение.

Из статьи С. П. Жданова следует, что он допускает возможность существования на дегидратированной поверхности пористого стекла, помимо групп OH, и иных центров адсорбции, обнаруженных ранее нами в опытах по адсорбции на пористом стекле аммиака, хлороформа и воды [3]. В качестве таких центров С. П. Жданов принимает группы $>Si=O$, предположение о существовании которых, равно как и предположение о существовании на поверхности силикагеля групп $>Si<^{OH}_{OH}$, было высказано ранее А. В. Киселевым [4]. Вполне возможно, что группы $>Si=O$ могут служить центрами адсорбции по отношению к отдельным соединениям, молекулы которых имеют сродство к этим группам. Однако нельзя исключать возможности того, что и атомы кремния на поверхности пористого стекла могут служить центрами адсорбции. Эта возможность обусловлена тем, что на поверхности адсорбента геометрия кристаллической решетки может быть нарушена. Кроме того, существует точка зрения, что в некоторых случаях, например при взаимодействии кремневой кислоты с водой, координационное число атомов кремния равно не четырем как обычно, а пяти или шести [5]. Не исключено, что аналогичное явление имеет место и на поверхности силикатных адсорбентов, и молекула воды присоединяется к координационно ненасыщенному атому кремния. Впрочем, в настоящее время нет достаточных данных для однозначного решения вопроса о природе центров адсорбции на дегидратированной поверхности пористого стекла.

Что касается вопроса о температурной границе выделения адсорбированной воды с поверхности пористого стекла, то в этом направлении нами вообще никаких исследований не производилось. Для объяснения асимметрии полосы поглощения свободных

групп ОН (3749 $см^{-1}$) было высказано лишь предположение, что остатки адсорбированной воды, возможно, не удаляются полностью с поверхности адсорбента даже после откачки при 430—470° [3].

С. П. Жданов приписывает полосу поглощения 3670 $см^{-1}$, имеющуюся в спектре пористого стекла с адсорбированной водой, поверхностным гидроксильным группам, возмущенным образованием водородной связи друг с другом. (По уточненным данным эта полоса расположена у 3665 $см^{-1}$ [3].) Такая интерпретация мало обоснована, так как интенсивность этой полосы сильно уменьшается при откачке паров из кюветы с образцом уже при 20°. При этой температуре возможно удаление адсорбированных молекул, но не структурных групп ОН, хотя и возмущенных водородной связью. Некоторая асимметрия полосы поглощения 3749 $см^{-1}$, сохраняющаяся даже после длительной вакуумной тренировки пористого стекла при 450—550°, действительно может быть приписана образованию водородных связей между соседними гидроксильными группами, однако при такой интерпретации эта асимметрия к полосе поглощения 3665 $см^{-1}$ никакого отношения не имеет.

Поступила
15.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Жданов, Ж. физ. химии, 32, 699, 1958.
2. В. А. Никитин, А. Н. Сидоров и А. В. Карякин, Ж. физ. химии, 30, 117, 1956.
3. А. Н. Сидоров, Ж. физ. химии, 30, 995, 1956.
4. А. В. Киселев, в сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции» М., 1957, стр. 90.
5. R. K. Iler, The colloid chemistry of silica and silicates, New York, 1955, стр. 51—53.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ПРЕДЕЛЬНО-НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССАХ

Л. Э. Левин

Ранее [1] нами было введено понятие о предельно необратимых процессах, т. е. таких процессах, работа которых равна нулю.

Рассмотрение реальных процессов, происходящих в природе, приводит к выводу, что предельно-необратимые процессы являются таким же идеальным и практически неосуществимым случаем, как и обратимые. Это означает, что любой реальный процесс всегда сопровождается работой. Она может быть ничтожна по величине, но всегда является конечной величиной и никогда не равна нулю.

Классическая термодинамика идеализирует реальные процессы и пренебрегает второстепенными явлениями, которыми они сопровождаются. Между тем, реальные процессы всегда осложняются рядом побочных явлений, в которых совершается работа, хотя бы и незначительная.

Так, например, при изохорическом нагревании газа принимают объем его постоянным, пренебрегая незначительным расширением оболочки при увеличении температуры и давления. Для возможности такого допущения отдельным телам приписывают воображаемые свойства; так, предполагают, что материал оболочки не способен расширяться при нагревании или увеличении давления.

Принципиальное значение имеет тот факт, что ни один процесс не может протекать в чистом виде, и основное явление процесса всегда сопровождается группой второстепенных явлений, от которых нельзя освободиться. Если процесс проводится таким образом, чтобы в основном явлении работа была равна нулю, то второстепенные явления, сопровождающие процесс, всегда будут связаны с работой, исключить которую невозможно. Поэтому работа всего процесса в целом, включающая эффект как основных, так и побочных явлений, не может быть равна нулю и всегда имеет конечную величину.

Классическими примерами необратимых процессов, протекающих без совершения работы, принято считать простой переход тепла от горячего тела к холодному, расширение газа в пустоту, диффузию двух газов при постоянном объеме. В действительности все эти процессы всегда сопровождаются работой.

Всякий переход тепла всегда сопровождается изменением температуры и, следовательно, сопровождается работой термического изменения объема тел. Изотермический переход тепла является абстракцией, поскольку реально при этом всегда происходит изменение температуры.

Кроме теплопроводности переход тепла осуществляется путем теплоизлучения. Процессы излучения сопровождаются работой давления лучистой энергии. Как известно, пространство всегда заполнено частицами пыли и газа, которые при поглощении лучистой энергии испытывают давление, пропорциональное энергии излучения, и под действием его перемещаются, совершая работу. Этот вид работы имеет большое значение в космических процессах. Фотоэлектрические и фотохимические процессы также дают пример работы, связанной с излучением. Далее, наличие разности температур в твердых телах, кроме полных изоляторов, а также в жидкостях вызывает явления термоэлектричества и связанную с этим работу электрических сил.

Таким образом, всякий переход тепла связан с рядом сопутствующих явлений, которые сопровождаются работой, и осуществить этот процесс без совершения работы невозможно.

Процесс расширения газа в пустоту является идеализированным случаем, так как абсолютная пустота недостижима. Поэтому следует ограничиться рассмотрением необратимого процесса расширения газа от данного до более низкого давления. Одним из способов его осуществления является дросселирование, которое сопровождается эффектом Джоуля — Томсона. Таким образом возникает разность температур и происходит переход тепла, который сопровождается работой. При этом также совершается работа $A = P_1V_1 - P_2V_2$, поскольку реальные газы не подчиняются строго уравнению Клапейрона. Другие способы необратимого расширения газа принципиально не отличаются от дросселирования и представляют лишь более сложные случаи. Кроме того, газ при расширении приобретает кинетическую энергию, которая

может перейти в работу или в тепло с последующей работой перехода тепла. Наконец, все процессы, связанные с изменением давления газа, заключенного в оболочку, сопровождаются работой расширения или сжатия оболочки.

Процесс диффузии двух реальных газов при постоянном объеме также сопровождается работой. Действительно, этот процесс можно осуществить следующим необратимым способом. Допустим, что два газа при одинаковом давлении P и температуре T занимают в сосуде соответственно объемы V_1 и V_2, разделенные перегородкой. Заменим ее полупроницаемой перегородкой, проницаемой только для одного из газов, и предоставим ему расширяться до объема $V_1 + V_2$ и парциального давления p_1. Такое расширение вследствие эффекта Джоуля — Томсона сопровождается изменением температуры; кроме того, поскольку газ отличается от идеального, будет иметь место неравенство

$$PV_1 \neq p_1(V_1 + V_2).$$

Если теперь поставить другую перегородку, проницаемую только для второго газа, и дать ему возможность расширяться таким же способом до парциального давления p_2, аналогично получим

$$PV_2 \neq p_2(V_1 + V_2).$$

Сложив оба неравенства и сократив на $(V_1 + V_2)$, получим

$$P \neq p_1 + p_2.$$

Следовательно, произойдет изменение температуры и давления, что, как уже было показано, связано с работой.

Этими примерами не ограничиваются случаи работы, которой сопровождаются процессы природы. Всякое изменение объема или формы тел связано с работой сил поверхностного натяжения. Процессы в многофазных системах сопровождаются работой адсорбционных и электрических сил, возникающих на границе раздела фаз и т. д.

Обобщение рассмотренных случаев приводит к выводу, что в природе невозможны процессы, в которых не совершается работа, и что предельно-необратимые процессы представляют лишь предельный случай, который реально не может быть осуществлен. Этот вывод следует рассматривать как совершенно общий принцип, представляющий собой новый закон природы, который можно называть «законом обязательной работы». Его следует сформулировать следующим образом:

В природе невозможны такие реальные процессы, которые протекают без совершения работы.

Неосуществимость предельно-необратимых процессов заставляет несколько изменить наше понимание принципа необратимости. В настоящее время необратимые процессы ограничивают лишь с одной стороны, признавая неосуществимость только обратимых процессов. Как видно, они должны быть ограничены с двух сторон, как со стороны полной обратимости, так и со стороны полной необратимости. В природе возможны только необратимые процессы, и оба их предельных случая неосуществимы.

Используя понятие о степени необратимости, развитое нами ранее [1], следует заключить, что установленный в настоящее время принцип необратимости следует сформулировать в следующем более расширенном виде:

Все реальные процессы природы всегда необратимы, причем степень необратимости их q подчиняется неравенству:

$$1 > q > 0.$$

Неосуществимы предельные случаи реальных процессов, т. е. обратимые и предельно-необратимые процессы, для которых

$$q = 0 \text{ и } q = 1.$$

Другие типы процессов теоретически невозможны, так как невозможны процессы, для которых степень необратимости меньше нуля или больше единицы.

Как показал К. А. Путилов, переход энергии может происходить только в двух формах — в форме тепла или в форме работы. Так как в каждом необратимом процессе происходит переход тепла и совершается работа, то обе формы перехода энергии всегда сопутствуют друг другу и не могут протекать раздельно одна от другой.

Поступила
26.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Э. Левин, Ж. физ. химии, 29, 1147, 1955.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 7

О ТОЛЩИНЕ ОКИСНЫХ ПЛЕНОК НА НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛАХ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В. В. Андреева и Н. А. Шишаков

До последнего времени внимание исследователей направлялось, главным образом, к продуктам химического взаимодействия воздуха с поверхностью металлов. Что касается физической адсорбции, то общераспространенным оставалось представление лишь о мономолекулярной адсорбции. Однако нам кажется, что наряду с этими двумя случаями существуют также и явления полимолекулярной обратимой адсорбции на металлах. К такому заключению привело нас прежде всего сопоставление электронографических данных с оптическими. Если в первом случае толщины окисных пленок оцениваются величинами порядка 10—20 Å, то во втором они оказываются примерно вдвое большими. Существенным различием обеих этих методик является то, что в первом случае исследуемые объекты помещаются в вакууме, а во втором в воздухе при нормальном давлении. Поэтому можно было предполагать, что в первом случае имеет место частичное испарение той пленки, которую в оптических измерениях считали за окисную.

Чтобы проверить это предположение, были поставлены новые опыты с измерением толщины поверхностных пленок на ряде металлов, основанные на изучении характера эллиптической поляризации света, отражаемого от металлической поверхности [1]. Результаты представлены в приводимой здесь таблице, которая и показывает, что

Результаты оптических измерений в вакууме (10^{-7} *мм* рт. ст.) и на воздухе (при атмосферном давлении, относительной влажности 40—45% и при комнатной температуре) толщины окисных пленок на некоторых металлах

Условия измерений	Алюминий		Железо		Титан		Платина		Золото	
	Δ	L	Δ	L	Δ	L	Δ	L	Δ	L
Исходные значения углов для чистой поверхности металла, измеренные в вакууме	150°30′	—	141°35′	—	143°06′	—	142°33′	—	115°22′	—
Углы и найденные из них толщины при атмосферном давлении	147°26′	21	137°47′	28	139°46′	23	140°48′	24	113°39′	17
Те же данные после первой эвакуации	148°55′	9	139°20′	14	141°24′	11	142°35′	0	115°37′	0
Данные при восстановлении атмосферного давления воздуха	146°48′	18	136°43′	32	139°35′	24	140°27′	17	112°56′	26
Данные после второй эвакуации	147°28′	16	138°47′	19	140°17′	18	—	—	—	—
После вторичного восстановления атмосферного давления	145°06′	26	136°10′	34	137°57′	36	—	—	—	—
Через 40 дней после пребывания на воздухе	—	45	—	—	135°38′	50	—	—	—	—

Примечание: Δ — измеренные значения углов в градусах; L — толщина пленки в ангстремах.

над химически связанной окисной пленкой существует также и пленка, способная улетучиваться в вакууме. Сравнивая с данными этой таблицы известные электронографические данные, мы можем сделать следующие заключения.

Алюминий, соприкасавшийся с воздухом при комнатной температуре, содержит по электронографическим данным [2] окисную пленку, не обладающую кристалличе-

ским характером, но построенную из обычных ионов алюминия и кислорода. Толщин пленки крайне мала, предположительно меньше 10 Å. По новым оптическим данным толщина пленки, образованной тотчас же после соприкосновения поверхности алюминия с воздухом, составляет 21—22 Å. Надо полагать, что в первом случае мы имеем собственно окисную пленку, а во втором ту же окисную пленку плюс полимолекулярный слой, вероятно, состоящий из кислорода и следов воды. Как показывает таблица с уменьшением давления до 10^{-7} *мм* рт. ст. толщина пленки уменьшается до величины 9 Å, что приводит к согласию с электронографическими данными. Из дальнейших опытов с тем же образцом алюминия видно, что восстановление атмосферного давления и во второй, и в третий раз снова приводит к увеличению толщины слабо сорбированной пленки, хотя с течением времени одновременно утолщается и химически связанная пленка.

Железо, по данным электронографических исследований [3], имеет на поверхности естественную окисную пленку толщиной 15—17 Å, а по оптическим данным [1 28 Å. Как это различие, так и все данные для железа, приведенные здесь в таблице свидетельствуют о справедливости сделанного предположения о существовании обратимой полимолекулярной адсорбции вдобавок к известной химической.

Аналогичные явления обнаруживаются и в случае титана, где, судя по данным таблицы, обратимо сорбированная пленка имеет примерно такую же толщину, как и в предыдущих двух случаях.

Несколько иное положение наблюдается в случае благородных металлов. Как известно, платина при комнатной температуре согласно электронографическим исследованиям никакой окисной пленки не обнаруживает. По оптическим же данным даже при комнатной температуре на поверхности металла имеется при атмосферном давлении пленка толщиной 24 Å, которая полностью исчезает при сильном уменьшении давления. Точно так же и золото не обнаруживает никакой пленки ни электронографическим, ни оптическим путем при измерении после эвакуации воздуха. Согласно оптическим измерениям, при атмосферном давлении воздуха золото имеет на поверхности пленку толщиной 17—26 Å. Таким образом, на золоте и платине имеет место настоящая обратимая адсорбция, вероятно, главным образом кислорода, тогда как на химически активных металлах эта обратимая адсорбция является лишь дополнением к химической.

Можно отметить, что возникшие при температурах выше 200° окисные пленки на платине и золоте обнаруживаются и электронографическим путем, причем их толщины по оптическим данным составляют величины от 7 до 50 Å, но надо полагать, что эти окисные пленки имеют настоящий фазовый характер. Отметим, кроме того, что на основании невозможности обнаружить мономолекулярную пленку электронографическим и оптическим методами, конечно, нельзя делать заключения об отсутствии такой пленки, тем более что по теоретическим соображениям такая пленка не только должна существовать, но она должна быть и химически связанной, т. е. должна быть неспособной улетучиваться в вакууме.

Предположение, что при высоких давлениях воздуха на поверхности металлов существует кроме химической окисной пленки также и заметная слабосвязанная пленка, и притом состоящая главным образом из молекулярного кислорода, подтверждается соображениями о структуре окисной пленки на золоте, возникающей при нагревании в кислороде при 500°. Путем обработки полученных нами электронограмм методом радиального распределения [2] было найдено, что в структуре имеется межатомное расстояние 1,4 Å, которое может принадлежать только расстоянию кислород—кислород в молекуле кислорода. Это показывает, что молекула кислорода не диссоциирует при указанной температуре на атомы на поверхности золота, а входит в структуру его окиси (вернее, перекиси) в виде молекулярного иона. Интересно, что полученные при 400—500° некоторые окиси платины, судя по нашим электронограммам, являются изоморфными с окисями золота. Это значит, что в соответствующих окисях платины кислород находится также в виде молекулярного иона. Можно предполагать поэтому, что непосредственным источником этих молекулярных ионов кислорода в структурах перекисей являются адсорбционные пленки молекулярного кислорода

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
2.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Андреева и В. И. Гаврилов, Тр. Ин-та физ. химии АН СССР, вып. 3, 24, 1951; В. В. Андреева, Применение оптического поляризационного метода для исследования коррозии и пассивности металлов, Изд-во Ин-та техн.-эконом. инф. АН СССР, Приборы и стенды, Тема 9, № ПС-55-503, 1955. Тр. И-та физ. химии АН СССР, вып. 6, стр. 78, 1957.
2. Н. А. Шишаков, Ж. физ. химии, 31, 33, 1957.
3. H. Nelson, J. Chem. Phys., 5, 252, 1937; П. Д. Данков и Н. А. Шишаков, Ж. физ. химии, 23, 1031, 1949.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 7

О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Е. В. Ступоченко и А. И. Осипов

Термическая диссоциация двухатомных молекул, как известно, происходит в результате двойных столкновений молекул по схеме $A_2 + M = A + A + M$. Число столкновений между молекулами, приводящих к диссоциации, составляет лишь небольшую часть общего числа столкновений. Возникает вопрос, каким условиям должны удовлетворять сталкивающиеся молекулы, чтобы произошла реакция. Существуют два мнения на этот счет [1, 2]. Согласно Карери при столкновении диссоциируют те молекулы, энергия которых (энергия внутренних степеней свободы плюс кинетическая энергия относительного движения вдоль линии центров) не меньше энергии диссоциации. По мнению Райса, диссоциируют при столкновении только те молекулы, колебательная энергия которых отличается от энергии диссоциации не более чем на kT. Основное различие этих двух механизмов заключается в следующем.

По Карери, диссоциация практически происходит в результате столкновения молекул с частицами, кинетическая энергия которых порядка энергии диссоциации. По Райсу, диссоциация происходит в результате столкновения молекулы с частицей, движущейся со средней тепловой скоростью, но молекула при этом должна обладать внутренней энергией порядка $D - kT$.

Попытка выбрать ту или иную схему на основе анализа существующих экспериментальных данных не привела к успеху. И та и другая схемы могли быть удовлетворительно согласованы с немногочисленными экспериментальными данными, имевшимися в распоряжении указанных авторов.

Вопрос о реальном механизме термической диссоциации можно, однако, попытаться решить, рассчитав при помощи квантовой механики для какой-либо реальной модели молекулы вероятности перехода с произвольного дискретного колебательного уровня в непрерывный спектр. Такие расчеты выполнены в данной работе для модели Морзе — двухатомной молекулы, между ядрами которой действуют силы, определяемые потенциалом

$$U(x) = D\left(e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x}\right).$$

Для столкновения молекулы с частицей, внутренние степени свободы которой не рассматриваются, получены следующие результаты [3]. Наибольшей величиной обладают вероятности перехода с последних дискретных уровней в непрерывный спектр. При этом вероятность перехода в непрерывный спектр с уровня n больше или много больше вероятности перехода между соседними уровнями n, $n-1$, если уровень n расположен вблизи конца дискретного спектра. С уменьшением номера уровня вероятность перехода в непрерывный спектр экспоненциально падает, поэтому на первых уровнях вероятности перехода в непрерывный спектр намного порядков меньше вероятности перехода в непрерывный спектр последних уровней переходов в непрерывный спектр с последних уровней. Вероятности переходов зависят от относительной скорости центров тяжести сталкивающихся частиц. Для лобовых столкновений, при которых падающая частица движется вдоль прямой, соединяющей ядра двухатомной молекулы, и высоких температур $\Theta \ll 1$ ($\theta = \hbar\omega/kT$) вероятность, усредненная по максвелловскому распределению скоростей, имеет следующий вид:

$$P_n = \lambda^2 \frac{M}{\mu} \frac{\theta}{16} e^{-\frac{n-d}{d} - 2\frac{(n-d)^2}{d}} (2d - 2n - 1); \quad d - n \ll d,$$

где $\lambda = 1/2$ для симметричных двухатомных молекул; μ — приведенная масса молекулы; M — приведенная масса молекулы и налетающей частицы; n — номер дискретного уровня

$$d = \frac{\sqrt{2\mu D}}{\alpha\hbar}.$$

Таким образом, согласно нашим расчетам, диссоциировать при столкновениях будут лишь молекулы, находящиеся на высших колебательных уровнях. Диссоциация с низших колебательных уровней практически запрещена. А это значит, что наши ре-

четы подтверждают механизм диссоциации Райса и противоречат механизму диссоциа-ции Карери.

При вычислении скорости диссоциации как Райс, так и Карери считали, что про-цесс диссоциации не нарушает больцмановского распределения молекул по энергети-ческим уровням. Более точные расчеты, основанные на решении газокинетически- уравнений, показывают, что это предположение справедливо лишь при достаточно низ-ких температурах $\theta \gg 1$. При высоких температурах $\theta \sim 1$ отклонение от больцманов-ского распределения на последних уровнях будет порядка величины самой функ-ции распределения. Для случая, когда диссоциация происходит лишь с одного уровня номера k, а вероятности переходов между дискретными уровнями i и j отличны от нуля только при $|i-j| = 1$, число частиц на k-ом уровне в пренебрежении рекомбинацией (начальная стадия процесса) равно

$$N_k = N \frac{e^{-\varepsilon_k}}{\sum\limits_{i=0}^{k} e^{-\varepsilon_i}\left(1 + e^{-\varepsilon_k} \sum\limits_{i=1}^{k} \frac{e^{\varepsilon_{i-1}}}{P_{i-1,i}} K_{kd}\right)},$$

где $\varepsilon_i = \frac{E_i - E_0}{kT}$; $P_{i-1,i}$ — вероятность перехода молекулы с уровня $i-1$ на уровень i; K_{kd} — вероятность перехода молекулы с уровня k в непрерывный спектр; N — общее число молекул.

Вычисленный на основе этих результатов стерический фактор в уравнении Арре-ниуса для скорости реакции диссоциации спадает с ростом температуры сильнее, чем это следует из теории Райса. Качественно это согласуется с имеющимися экспери-ментальными данными [4].

Аномально большие значения стерических факторов при низких температурах, получающиеся из эксперимента, с точки зрения излагаемой теории, объясняются увеличением линейных размеров молекул в возбужденном состоянии. Если еще учесть, как это делает Райс [2], разницу в плотности вращательных уровней в нормальном и возбужденном состоянии, то в целом это приведет к появлению дополнительного мно-жителя в скорости реакции порядка $(r_{\text{возб}}/r_{\text{норм}})^4$, величина которого составляет не-сколько сотен. $r_{\text{возб}}$ и $r_{\text{норм}}$ — линейные размеры молекул в возбужденном и нор-мальном состояниях.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
9.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Carery, J. Chem. Phys., 21, 749, 1953.
2. O. Rice, J. Chem. Phys., 21, 751, 1953.
3. А. И. Осипов, Выступление на Совещании по теоретической спектроскопии и квантовой механике молекул, Москва, январь, 1957 г.
4. H. Palmer, D. Horning, J. Chem. Phys., 26, 98, 1957.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 7

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

М. Х. Карапетьянц

Как известно, теоретический расчет зависимости электропроводности сильных электролитов от концентрации ограничен весьма разбавленными и разбавленными растворами. Для умеренно концентрированных и концентрированных растворов приходится прибегать к полуэмпирическим и эмпирическим уравнениям, так как в таких растворах начинают сказываться факторы, не поддающиеся строгому учету (неполнота диссоциации электролита, влияние вязкости, изменения диэлектрической постоянной растворителя и т. д.).

Ниже рассматривается возможность приближенного вычисления электропроводности при помощи одного из методов сравнительного расчета. Ему соответствует приближенное линейное соотношение

$$G_{\mathrm{N}} = AG_{\mathrm{M}} + B, \tag{1}$$

в котором сопоставляются значения свойства G сходных веществ M и N при условии, что $\Pi_{\mathrm{N}} = \Pi_{\mathrm{M}}$ (Π — переменный параметр). На возможность широкого применения (1) было обращено внимание в ранее опубликованных статьях [1—6], в которых приведены многочисленные примеры этого соотношения.

Для электропроводности (1) примет вид уравнения

$$\lambda_{\mathrm{N}} \approx A\lambda_{\mathrm{M}} + B, \tag{2}$$

в котором сравниваются значения эквивалентной электропроводности λ растворов электролитов M и N при условии, что $c_{\mathrm{N}} = c_{\mathrm{M}}$ (c — концентрация).

Если ограничиться весьма малыми концентрациями, то (2) легко обосновать. Действительно, в этой области справедлив закон Кольрауша [7]

$$\lambda = \lambda^0 - a\sqrt{c}, \tag{3}$$

в котором λ^0 — эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении и a — индивидуальная постоянная. Из (3) непосредственно следует (2): запишем (3) для двух электролитов M и N:

$$\lambda_{\mathrm{M}} = \lambda^0{}_{\mathrm{M}} - a_{\mathrm{M}}\sqrt{c}, \tag{4}$$

и

$$\lambda_{\mathrm{N}} = \lambda^0{}_{\mathrm{N}} - a_{\mathrm{N}}\sqrt{c}; \tag{5}$$

исключив из (4) и (5) c, получим

$$\lambda_{\mathrm{N}} = \frac{a_{\mathrm{N}}}{a_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{M}} - \frac{a_{\mathrm{N}}}{a_{\mathrm{M}}}\lambda^0{}_{\mathrm{M}} - \lambda^0{}_{\mathrm{N}}, \tag{6}$$

т. е. (2). Важно, однако, что уравнение (2) описывает опытные данные в значительно более широком интервале концентрации, чем предельный закон (3). Правда, в отличие от весьма разбавленных растворов, где (2) в согласии с (3) применимо для любых двух электролитов, в сопоставление,— в соответствии с идеей методов сравнительного расчета,— следует вводить сходные электролиты, так как для них λ — c зависимость с достаточной точностью, вероятно, можно выразить двухпараметрическими уравнениями.

Примером косвенного подтверждения справедливости этого допущения может служить уравнение

$$\lambda_{\mathrm{BaCl_2}} = 1{,}033\lambda_{\mathrm{SrCl_2}} - 0{,}32, \tag{7}$$

связывающее электропроводность водных растворов $SrCl_2$ и $BaCl_2$ при 25° С. Сходство этих электролитов, а также высокая точность опытных данных и то обстоятельство,

что последние заимствованы из одного источника [8], позволяют проверить надеж ность предлагаемого метода расчета. Как видно из рис. 1, уравнение (7) справедлив при концентрации, примерно на три порядка превышающей область применения урав нения (3).

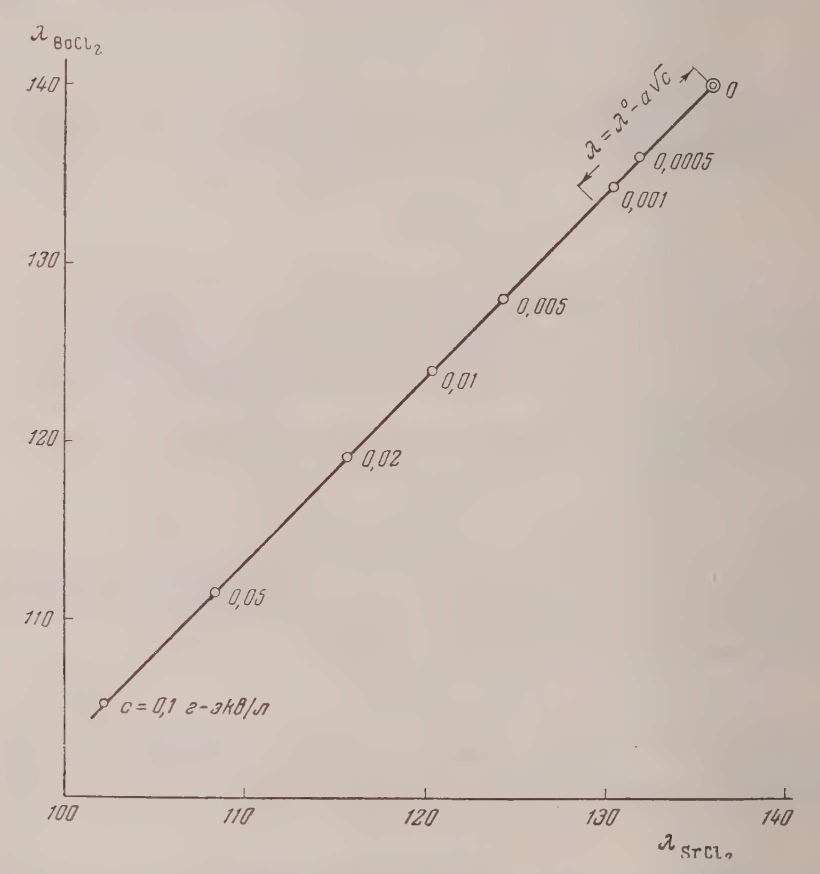


Рис. 1. Взаимосвязь между эквивалентной электропроводностью ($\Omega^{-1}\cdot см^2$) водных растворов хлористого стронция и хлористого бария при 25° С

Практическое значение использования метода сравнительного расчета для вычис ления электропроводности видно из следующих соображений. Как известно, в ли тературе рекомендован ряд уравнений для области умеренных концентраций [9, 10] К последним можно отнести уравнения вида

$$\lambda = \lambda^0 - a\sqrt{c} + b, c, \quad (8$$

$$\lambda = \frac{\lambda^0}{1 + b\sqrt{c}}, \quad (9)$$

$$\lambda = \lambda^0 - \frac{a\sqrt{c}}{1 + b\sqrt{c}}, \quad (10$$

$$\lambda = \lambda^0 - \frac{a\sqrt{c}}{1 + b\sqrt{c}} + dc, \quad (11)$$

$$\lambda = \lambda^0 - ac^n, \quad (12$$

каждое из которых с той или иной степенью точности воспроизводит эксперименталь ные данные в более или менее широком интервале концентрации.

Для рассматриваемого случая — раствора $BaCl_2$ (при 25° C) были предложены [11] уравнения *

$$\lambda_{BaCl_2} = 139{,}38 - 224{,}95\sqrt{c}, \tag{13}$$

$$\lambda_{BaCl_2} = 140{,}32 - 275{,}06\sqrt{c} + 632{,}65\,c, \tag{14}$$

$$\lambda_{BaCl_2} = \frac{139{,}35}{1 + 1{,}715\sqrt{c}}, \tag{15}$$

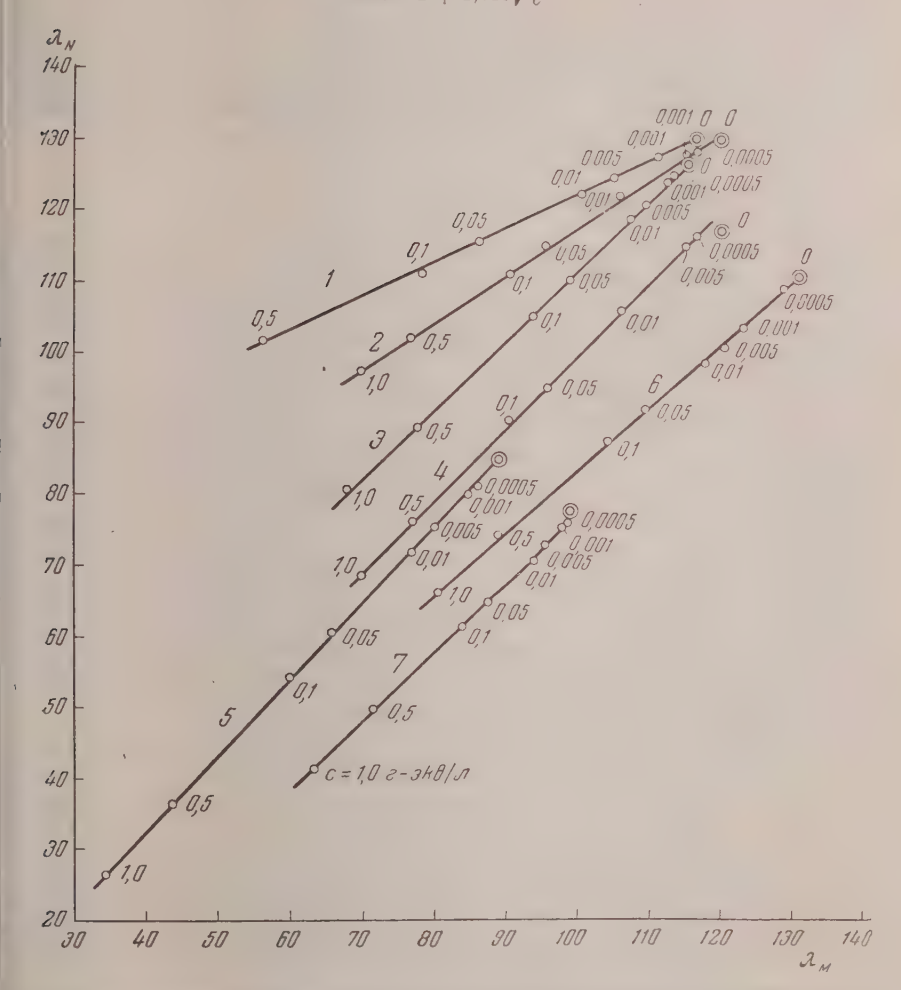


Рис. 2. Взаимосвязь между эквивалентной электропроводностью ($\Omega^{-1}\cdot cm^2$) водных растворов некоторых электролитов при 18° C: *1* — NH_4Cl — $Ba(NO_3)_2$; *2* — NH_4Cl—$BaCl_2$; *3* — $AgNO_3$— KNO_3; *4* — $BaCl_2$—$SrCl_2$; *5* — $BaAc_2$— $CaAc_2$; *6* — KNO_3— $NaNO_3$; *7* — KAc — NaAc

$$\lambda_{BaCl_2} = 140{,}61 - \frac{301{,}4\sqrt{c}}{1 + 4{,}069\sqrt{c}}. \tag{16}$$

$$\lambda_{BaCl_2} = 141{,}07 - \frac{138{,}15\sqrt{c}}{1 + 4{,}628\sqrt{c}} - 15{,}57\,c, \tag{17}$$

$$\lambda_{BaCl_2} = 144{,}09 - 118{,}66\,c^{0{,}3276}, \tag{18}$$

являющиеся частными примерами уравнений (3) и (8)—(12).

* В оригинале приведены уравнения для мольной электропроводности.

Расхождения Δ ($\Omega^{-1} \cdot см^2$) между вычисленными (по различным уравнениям) экспериментальными значениями эквивалентной электропроводности при 25° С

c	Δ по уравнениям:						
	(7)*	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)
0	0,10	—0,62	—0,32	—0,65	0,61	1,07	4,09
0,001	—0,03	0,01	0,00	—0,13	—0,10	0,00	0,00
0,005	0,00	—0,59	—0,02	0,22	—0,01	—0,04	0,00
0,01	0,00	—2,30	—0,04	—0,23	0,00	—0,02	—0,23
0,05	0,02	—	6,12	4,61	—0,01	0,00	—3,84
0,1	0,05	—	17,91	8,33	0,25	0,00	—8,04
$\Delta_{ср}$	0,03	0,88	4,07	2,36	0,16	0,19	2,70

* За основу взяты значения λ_{SrCl_2} из табл. 119 в [8].

В таблице сравнивается погрешность Δ расчета λ_{BaCl_2} по уравнению (7) и по уравнениям (13)—(18). Как видно из этих данных, уравнение (7) дает несколько большую точность, чем уравнения (16) и (17), и значительно превосходит по точности остальные, область применения которых, кроме того, ограничена слабыми растворами.

Заслуживает внимания также и тот факт, что уравнения (13)—(18), в отличие от (7), приводят к существенным отклонениям от наиболее надежного значения λ^0; даже относительно самая точная зависимость — уравнение (17) — дает более чем десятикратную погрешность в значении этой величины по сравнению с уравнением (7).

Если учесть, наконец, время, необходимое для вычисления по уравнениям (13)—(18), а, кроме того, и усилия, которые следует затратить на подбор коэффициентов в подобных уравнениях, то станут очевидными преимущества применения простого уравнения (7) и тем более соответствующего ему графика.

Разумеется, из рассмотренного примера двух электролитов не следует делать вывода о высокой точности уравнения (2), а также о его применимости при сколь угодно значительных концентрациях, так как при больших концентрациях параллелизм изменения λ с c даже для растворов сходных веществ будет уменьшаться. Однако для приближенного расчета электропроводности его все же можно рекомендовать вплоть до значительных концентраций. Это соображение подтверждает рис. 2, на котором уравнение (2) показано на нескольких примерах. Верхний предел концентраций ограничен данными, положенными в основу чертежа [12]. Обращает на себя внимание тот факт, что даже для таких электролитов, как NH_4Cl и $Ba(NO_3)_2$ (линия *1*), уравнение (2) удовлетворительно воспроизводит экспериментальные данные.

При оценке результатов расчета по уравнению (2) следует учитывать и недостаточную точность справочных данных, о чем можно судить, например, сравнивая положение точки λ^0 на $SrCl_2$ — $BaCl_2$-прямых на рис. 1 и 2.

Рассмотренный материал, вероятно, имеет значение, выходящее за рамки данного примера, т. е. электропроводности растворов вообще и водных растворов некоторых сильных электролитов, в частности. Представим себе, что мы знаем лишь законы, отвечающие либо предельным условиям, либо условиям, не имеющим большого практического значения (это бывает нередко, так как теория не всегда позволяет полностью раскрыть сложность того или иного явления). В подобном случае привлечение метода сравнительного расчета может оказаться весьма плодотворным; найдя необходимый минимум экспериментальных данных, остальные величины можно легко и с достаточной для практических целей точностью найти расчетным путем.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
4.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 29, 1132, 1955.
2. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 29, 1328, 1955.
3. М. Х. Карапетьянц, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 22, 100, 1956.
4. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 32, 306, 1958.
5. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии 32, 554, 1958.
6. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии (в печати).
7. F. Kohlrausch, Wied. Ann., 6. 1, 1879; 26, 161, 1885; Gott, Nachr., 213, 1876.
8. T. Schedlovsky, A. S. Brown, Amer. Chem. Soc., 56, 1066, 1934.
9. Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, М., 1952.
10. R. A. Robinson, R. H. Stokes, Electrolyte solutions, L., 1955.
11. G. Jones, M. Dole, J. Amer. Chem. Soc., 52, 2245, 1930.
12. Справочник химика, Госхимиздат, М.— Л., т. III, 1952.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXII 1958 № 7

К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ГАЛОГЕНИДОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ОЛОВА И СВИНЦА

П. А. Акишин, В. П. Спиридонов и А. Н. Ходченков

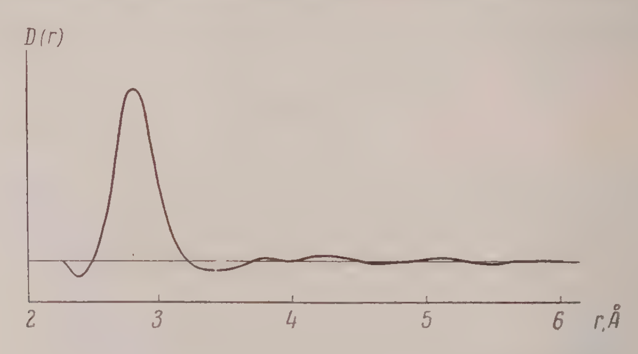
Невозбужденные атомы олова и свинца имеют сходные периферические (валент- ые) электронные оболочки: $5s^25p^2$ и $6s^26p^2$ соответственно. Согласно квантово-хими- еским представлениям о направленных валентностях [1] для молекул SnX_2 и PbX_2 ожно ожидать треугольную конфигурацию, а для молекул SnX_4 и PbX_4 — тетра- рическое строение, связанное с переходами атомов олова и свинца в новые валент- ые состояния с гибридизированными связями. О строении молекул галогенидов nX_4 и PbX_4 имеются достаточно надежные экспериментальные данные [2, 3], согла- ующиеся с предсказаниями теории, однако вопрос о строении молекул SnX_2 и PbX_2 о сих пор остается нерешенным.

Строение молекул парообразных галогенидов SnX_2 и PbX_2 (где X = Cl, Br, J) зучалось электронографическим методом Листером и Сэттоном [4], которые определи- и основные межатомные расстояния r_{Sn-X} и r_{Pb-X}, а для валентного угла как наиболее ероятное указали значение 95°. Однако при внимательном анализе работы [4] воз- икают серьезные возражения по поводу расшифровки электронограмм, обсужден- ой в работе [4] на примере молекулы SnJ_2, и окончательной интерпретации полученных кспериментальных данных, сделанных авторами. Так, используя для расчета кри- ой радиального распределения старый и несовершенный метод [5], авторы на кривой адиального распределения для молекулы SnJ_2 получили два пика: при $r = 2{,}73$ Å слабо выраженный размытый пик, соответствующий углу 95° при отнесении этого ика к расстоянию J—J. Однако оказалось, что кривая радиального распределения, остроенная нами по уравнению Шомакера [6] с использованием экспериментальных анных из работы Листера и Сэттона [4], имеет четкий пик при $r = 2{,}73$ Å и широкий, лоский пик при $r \sim 5{,}20$ Å, соответствующем углу 142°. Как известно, значительный двиг пиков на кривых радиального распределения, рассчитанных по разным урав- ениям или при варьировании интенсивностей экстремумов электронограммы, харак- ерен для ложных пиков, не соответствующих каким-либо реальным расстояниям в мо- екуле.

В работе [4] на электронограммах паров всех исследованных соединений SnX_2 PbX_2 было найдено распределение интенсивности рассеянных электронов $I(s)$ вида онотонно затухающей синусоиды, без заметной асимметрии дифракционных колец. Построенные авторами теоретические кривые $I(s)$ для линейной и угловой (угол —Sn—J равен 95°) моделей молекулы SnX_2 не имели согласования с эксперименталь- ой кривой, так как на первой кривой была четко выявлена асимметрия колец, а на торой кривой — не было монотонного спада интенсивности дифракционных колец. вторы остановились на этих двух кривых $I(s)$, так как для них наблюдались наимень- ие $\Delta r_{эксп}$ — отклонения значений r_{Sn-J} от значения $r_{эксп}$, полученного из эксперимен- альной кривой. Недостаточность такого критерия, при отсутствии согласования ида и характера изменения теоретических кривых с экспериментальной, яв- яется совершенно очевидной. Отдав предпочтение модели молекулы SnX_2 с углом —Sn—J, равным 95°, авторы работы [4] пытались различие между теоретической экспериментальной кривыми объяснить влиянием температурного эффекта, незаконно спользуя для рачета амплитуд колебания связей Sn—X и X—X силовую постоянную вязи Hg—X. Легко убедиться, что введение температурного множителя для темпера- уры 600° K и тяжелых атомов дает ничтожную поправку и не может быть привлечено ля объяснения заметных расхождений теоретической и экспериментальной кривых.

В свете изложенного выше представлялось целесообразным предпринять новое лектронографическое исследование строения молекул галогенидов SnX_2 и PbX_2 с ис- ользованием более совершенной аппаратуры и методики расшифровки электроно- рамм. Работа была проведена на новом электронографе МГУ [7]. От парообразных га- огенидов двухвалентных олова и свинца (для PbF_2 и SnF_2 — впервые) нами получено о 5—6 серий электронограмм, которые были обработаны визуально, кроме этого от аров SnJ_2 и PbJ_2 были получены электронограммы с применением вращающегося ектора, обработанные затем фотометрически. Сразу же следует отметить, что сектор-

микрофотометрическое исследование парообразных SnJ_2 и PbJ_2 привело к аналогичным результатам; с другой стороны, данные, полученные визуальным методом, показывали хорошее совпадение с сектор-микрофотометрическими. Поэтому мы рассмотрим экспериментальные данные, полученные только при исследовании паров PbJ_2; они являются характерными для всех изученных галогенидов SnX_2 и PbX_2. Экспериментальная микрофотометрическая кривая интенсивности рассеянных электронов, полученная при обработке секторных электронограмм паров PbJ_2, представляет собой простую затухающую синусоиду, а кривая радиального распределения (рисунок), также построенная по экспериментальным данным, имеет лишь один отчетливый пик при $r = 2{,}80$ Å. Построение теоретических кривых интенсивности $I(s)$ для разных моделей



Кривая радиального распределения для молекулы PbJ_2

молекулы PbJ_2 с вариацией угла J—Pb—J в диапазоне от 180 до 90° показывает, что ни одна из них не согласуется с экспериментальной (при этом наибольшее расхождение имеет место для модели с углом 95°). Однако теоретическая кривая $I(s)$ для двухатомной молекулы PbJ хорошо согласуется как с нашими экспериментальными данными, так и с данными, полученными в работе английских авторов [4].

Сравнение результатов, полученных авторами [4] и в настоящей работе

Вещество	Число дифракционных колец		Межатомные расстояния Me—X, Å	
	данные [4]	наши данные	данные [4]	наши данные
PbF_2	—	4	—	2,13 ± 0,02
$PbCl_2$	4	5	2,46 ± 0,02	2,46 ± 0,02
$PbBr_2$	4	5	2,60 ± 0,03	2,60 ± 0,02
PbJ_2	6	7	2,79 ± 0,02	2,81 ± 0,02
SnF_2	—	3	—	2,06 ± 0,02
$SnCl_2$	5	5	2,42 ± 0,02	2,43 ± 0,02
SnBr	6	6	2,55 ± 0,02	2,55 ± 0,02
SnJ_2	5	6	2,73 ± 0,02	2,78 ± 0,02

Следует также отметить, что межатомные расстояния Sn—X и Pb—X, полученные в настоящей работе (таблица), практически совпадают со значениями, полученными в работе [4]. В результате проведенного электронографического исследования мы приходим к следующим заключениям.

Электронографическое исследование парообразных галогенидов SnX_2 и PbX_2 позволяет определить один структурный параметр — межатомное расстояние металл-галоген, но не дает оснований для установления конфигурации молекул.

Анализ электронографических данных заставляет взять под сомнение наличие в парах исследуемых соединений молекул типа MeX_2. Возможно, что в парах имеется смесь молекул разного состава (например, MeX, Me_2X_2, Me_2X_4 и др.), в которых структурный параметр Me—X представлен наиболее часто, что и определяет в основном наблюдаемую картину рассеяния.

Возможно, что вопрос о молекулярном составе пара (это существенно для интерпретации электронограмм паров) может быть решен при использовании методов масс-спектрометрии или молекулярных пучков, а вопрос о конфигурации молекул нек

орых компонентов пара галогенидов олова и свинца - радиоспектроскопическим етодом. Несомненно, что получение таких данных будет в значительной степени способствовать выяснению вопроса в целом.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 17.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Kimball, J. Chem. Phys., 8, 188, 1941.
2. P. Allen, L. Sutton, Acta Cryst., 3, 46, 1950.
3. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИИЛ, Москва, 1949.
4. M. Lister, L. Sutton, Trans. Faraday Soc., 37, 406, 1941.
5. L. Pauling, L. Brockway, J. Amer. Chem. Soc., 57, 2684, 1935.
6. V. Schomaker, R. Spurr, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2693, 1942.
7. П. А. Акишин, М. И. Виноградов, К. Д. Данилов, Н. П. Левкин, Е. Н. Мартинсон, Н. Г. Рамбиди, В. П. Спиридонов, Приборы и техн. эксперимента, 3, 70, 1958.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ MgJ_2

П. А. Акишин и В. П. Спиридонов

Ранее [1] нами было выполнено электронографическое исследование строени молекул трех галогенидов магния — MgF_2, $MgCl_2$ и $MgBr_2$. В настоящей кратко статье приводятся и обсуждаются результаты электронографического определения гео метрии молекулы йодида магния, для которой в работе [1] мы не смогли получить соо ветствующих данных.

В настоящей работе использовался препарат MgJ_2, полученный действием паро йода на порошкообразный металлический магний в вакууме при нагревании [2].

Съемка электронограмм проводилась на новом электронографе по методике, опи санной в наших предыдущих работах [3,4]. Расшифровка электронограмм выполня лась по методу последовательных приближений и методу радиального распределени в варианте Уолтера—Бича.

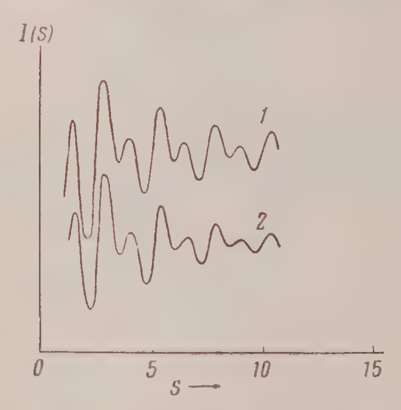


Рис. 1. *1* — теоретическая кривая интенсивности для линейной молекулы MgJ_2, *2* — экспериментальная кривая

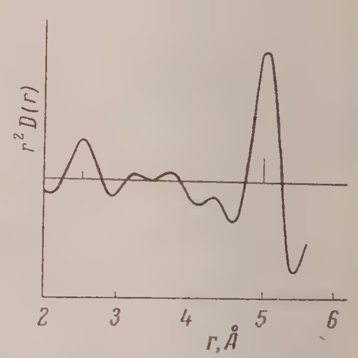


Рис. 2. Кривая радиального рас пределения для молекулы MgJ_2

От паров MgJ_2 было получено восемь серий электронограмм по 2—3 снимка в сери при разных длинах волн электронов, варьируемых от 0,0446 до 0,0582 Å. Полученны электронограммы имели до восьми интерференционных колец со следующим распре делением интенсивности: второй, четвертый, шестой и восьмой максимумы — интен сивные, а первый, третий, пятый и седьмой максимумы — малоинтенсивные; мини мумы, предшествующие нечетным максимумам,— неглубокие, а четным — глубокие интенсивность максимумов равномерно спадает с углом рассеяния (см. экспери ментальную кривую рис. 1).

Экспериментально найденное распределение интенсивности рассеянных элек тронов хорошо воспроизводится теоретической кривой, построенной для модели с ва лентным углом J—Mg—J, равным 180° (рис. 1). В таблице приведены визуально оце ненные интенсивности $I(s)$, найденные значения $s_{эксп}$ для всех максимумов и миниму мов, рассчитанные величины $s_{теор}$, а также межатомное расстояние r_{Mg-J}, полученно по методу последовательных приближений.

Поскольку распределение интенсивности дифракционных колец на электроно граммах MgJ_2 аналогично полученной на электронограммах $MgBr_2$ [1], то относитель но расчета молекулы MgJ_2 по методу последовательных приближений справедливы т же замечания. Именно, среднее значение r_{Mg-J}, полученное усреднением по всем мак симумам и минимумам электронограммы, занижено, и более надежным является сред нее значение $r_{Mg-J} = 2,52$ Å, вычисленное только по интенсивным четным максимумам.

Более высокое значение r_{M-J} подтверждается также расчетом кривой радиаль-
ого распределения, имеющей отчетливые пики при значениях r, равных 2,53 и
,01 Å (см. рис. 2).

Из анализа теоретических кривых интенсивности, построенных для моделей с раз-
ичными углами J—Mg—J, следует, что точность в определении угла в MgJ_2 можно
оценить в ±30°, т. е. ниже, чем у хлорида и бромида, что объясняется малым зарядом
тома металла по сравнению с атомом галогена (см. также галогениды бериллия [5]).

Молекула MgJ_2 $r_{теор} = 2{,}54$Å

Макс.	Миним.	Интенс.	$s_{теор}$	$s_{эксп}$	$s_{теор} / s_{эксп}$	$r_{эксп}$	Δr
1		+7	1,46	1,61	(0,907)	(2,30)	—
	2	—15	2,09	2,21	(0,946)	(2,40)	—
2		+15	2,83	2,88	0,983	2,50	+0,01
	3	—3	3,47	3,53	0,983	2,50	+0,01
3		+2	3,94	4,10	0,961	2,44	—0,05
	4	—10	4,57	4,76	0,960	2,44	—0,05
4		+8	5,31	5,38	0,987	2,51	+0,02
	5	—2	5,95	6,01	0,990	2,51	+0,02
5		+1	6,42	6,62	0,970	2,46	—0,03
	6	—5	7,05	7,21	0,978	2,48	—0,01
6		+4	7,79	7,81	0,997	2,53	+0,04
	7	—1	8,42	8,48	0,993	2,52	+0,03
7		+0,5	8,89	9,06	0,981	2,49	+0,00
	8	—3	9,52	9,67	0,984	2,50	+0,01
8		+2	10,25	10,27	0,998	2,53	+0,04
Среднее значение					0,982	2,49	
Среднее отклонение					±0,009		±0,03
Среднее значение по четным максимумам						2,52 ± 0,01	

Таким образом, выполненное электронографическое исследование строения моле-
улы MgJ_2 показывает, что она обладает следующими геометрическими параметрами:

$$r_{(Mg-J)} = 2{,}52 \pm 0{,}03 Å;$$
$$\angle J - Mg - J = 180 \pm 30°.$$

Отметим, что приближенная оценка расстояния $r_{Mg-J} = 2{,}54$ Å, сделанная нами
о ковалентным радиусам в работе [4], в пределах ошибки опыта совпадает с экспери-
ентальным значением, полученным в настоящей работе.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
27.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Г. А. Соболев и В. А. Наумов, Ж. физ. химии, 31, 461, 1957.
2. Г. Брауэр, Руководство по препаративной неорганической химии, ИИЛ, Москва, 1956.
3. П. А. Акишин, М. И. Виноградов, К. Д. Данилов, Н. П. Левкин, Е. Н. Мартинсон, Н. Г. Рамбиди, В. П. Спиридонов, Приборы и техн. эксперимента, 3, 70, 1958.
4. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Кристаллография, 2, 475, 1957.
5. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Г. А. Соболев, Докл. АН СССР, 18, 1134, 1958.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

РАСЧЕТ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА

А. Ржежабек, В. Свобода и З. Манясек

Вывод дифференциального уравнения для совместной полимеризации двух моно-меров [1—4] дал возможность осуществить количественную разработку эксперимен-тального материала, который был получен при совместной полимеризации. Интегри-рованием приведенного дифференциального уравнения [3] мы получим соотношени- между мгновенными концентрациями мономеров $[M_1]$ и $[M_2]$. Полученная функци- является неявной и выразить ее в явном виде невозможно, так что приведение соо-ветствующего значения, например $[M_2]$ к известному значению $[M_1]$, довольно труд-емко.

С. С. Медведев и сотрудники [5] разработали метод интегрирования уравнени- [3] в виде, который позволяет определение соответствующих значений $[M_1]$ и $[M_2]$ графическим путем; однако определени- суммарной зависимости $[M_1]$ от $[M_2]$ такж- довольно затруднительно.

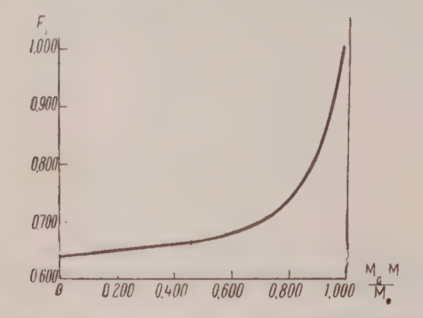


Рис. 1. Зависимость мгновенного состава сополимера F_1 (молярные доли) от глубины превращения $\frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$

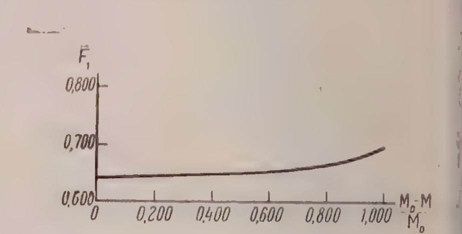


Рис. 2. Зависимость среднего состава сополимера $\bar{F}_1$ (молярные доли) от глубины превращения $\frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$

Средний состав сополимера. Наиболее коротким путем определе-ния среднего состава сополимера является учет материального баланса, в которо- используются молярные доли мономеров. Количество мономера F, который в течени- сополимеризации перешел в сополимер, определяется из соотношения:

$$F = [M]_0 (f_1)_0 - [M] f_1.$$

Суммарное количество заполимеризованных мономеров определяется ка- $[M]_0 - [M]$. Для средней молярной доли $\bar{F}_1$ справедлива зависимость

$$\bar{F}_1 ([M]_0 - [M]) = [M]_0 (f_1)_0 - [M] f_1, \quad ($$

из которой простой перестановкой получается соотношение

$$\bar{F}_1 = \frac{(f_1)_0 - f_1 \frac{[M]}{[M]_0}}{1 - \frac{[M]}{[M]_0}}, \quad ($$

оно позволяет определить средний состав сополимера из значений $[M]/[M]_0$, получе-нных решением интеграла [6].

Дальнейший вывод и алгебраическая интерпретация интеграла Скейста. Будем исходить из значения молярной доли первого компонента в возникающем сополимере

$$F_1 = \frac{d\,[M_1]}{d\,([M_1] + [M_2])} = \frac{d\,[M_1]}{d\,[M]}. \qquad (3)$$

Если задана концентрация первого компонента в молярной доли в мономере, то, дифференцируя соответствующее выражение для концентрации с учетом уравнения (3), получим соотношение:

$$F_1 d\,[M] = [M]\, df_1 + f_1 d\,[M]. \qquad (4)$$

Зависимость (4) после окончательной обработки идентична с уравнением Скейста

$$\frac{d\,[M]}{[M]} = \frac{df_1}{F_1 - f_1}. \qquad (5)$$

Из этого вывода вытекает, что уравнение (5) непосредственно связано с дифференциальным уравнением для совместной полимеризации, и поэтому нет надобности определять данное уравнение только формально из материального баланса.

Алгебраической интерпретацией соотношения (5) является уравнение

$$\lg \frac{[M]}{[M]_0} = \frac{r_2}{1 - r_2} \lg \frac{f_1}{(f_1)_0} + \frac{r_1}{1 - r_1} \lg \frac{1 - f_1}{1 - (f_1)_0} + \frac{r_1 r_2 - 1}{(1 - r_1)(1 - r_2)} \lg \frac{f_1 - \frac{r_2 - 1}{r_1 + r_2 - 2}}{(f_1)_0 - \frac{r_2 - 1}{r_1 + r_2 - 2}}, \qquad (6)$$

при использовании которого можно обойти обычно применяемое графическое решение [7].

Использование уравнения (6) особо выгодно в том случае, когда процесс проводится в области экстремальных концентраций или поблизости от азеотропы. Примеры расчетов некоторых функциональных зависимостей, которые описывают состав сополимера, показывают простоту и выгоду использования соотношений (2) и (6). Расчет приведен для сополимеризации дивинила $[M_1]$ с акрилонитрилом $[M_2]$. Соответствующие сополимеризационные параметры $r_1 = 0{,}35$ и $r_2 = 0{,}05$ [8].

Сополимеризационные функции

f_1	$\frac{[M]}{[M]_0}$	$1 - \frac{[M]}{[M]_0}$	$\overline{F}_1$	F_1
0,750	0,4927	0,5073	0,651	0,668
0,800	0,2819	0,7181	0,661	0,703
0,850	0,1715	0,8285	0,669	0,747
0,900	0,1044	0,8956	0,679	0,805
0,950	0,05653	0,9434	0,685	0,884
0,999	0,00561	0,9943	0,698	0,997
1,000	0,0000	1,0000	0,700	1,000

Таблица содержит четыре переменные величины f_1, $1 - \frac{[M]}{[M]_0}$, F_1 и $\overline{F}_1$, комбинацией приведенных значений возможно получить все шесть возможных зависимостей между этими функциями. Графическое изображение мгновенного и среднего состава сополимера для $(f_1)_0 = 0{,}700$ показано на рис. 1 и 2.

Исследовательский институт
синтетического каучука
Чехословакия
Готвальдов

Поступила
24.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Simha, H. Branson, J. Chem. Phys., 12, 253, 1944.
2. T. Alfrey, Jr. G. Goldfinger, J. Chem. Phys., 12, 205, 1944.
3. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1554, 1944.
4. F. T. Wall, J. Amer. Chem. Soc., 66, 2050, 1944.
5. Л. Гиндин, А. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
6. J. Skeist, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1781, 1946.
7. J. H. Spinner, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2198, 1955.
8. R. Simha, L. A. Wall, J. Res. Nat. Bur. Standards, 41, 521, 1948.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

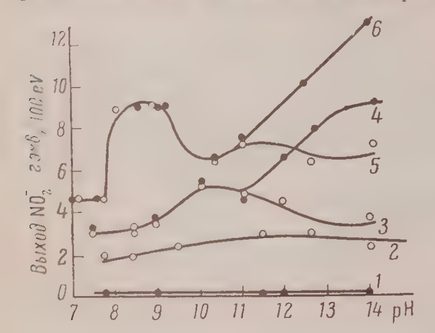
Т. XXXII 1958 №

ДЕЙСТВИЕ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ АММИАКА И НИТРАТА НАТРИЯ

Б. А. Шарпатый, А. А. Зансохова и *В. Д. Орехов*

Система аммиак — вода интересна тем, что в обычных условиях (без действия радиации на раствор) ион аммония инертен по отношению ко многим окислительным агентам. Новые исследования, проведенные Ригом, Скулсом и Вейсом [1], показали, что при облучении рентгеновскими лучами водных растворов аммиака, насыщенных кислородом, происходит окисление NH_3. При этом промежуточных продуктов окисления аммиака — гидразина, гидроксиламина — обнаружено не было, что привело авторов работы [1] к предположению о непосредственном участии кислорода в реакции окисления NH_3.

Настоящая работа представляет попытку исследования механизма окисления аммиака в водных растворах при помощи метода сопряженных акцепторов продуктов радиолиза воды. В качестве акцепторов применялись нитрат-ион и молекулярный кислород. В работе был использован γ-источник Co^{60} с активностью около 30 *г-экв* Ra. Облучению подвергались водные растворы аммиака (0,15 *M*), 1 *M* нитрата натрия, насыщенные кислородом или инертными газами (N_2 и Ar). Методы облучения и анализа продуктов описаны ранее [2]. Результаты исследования представлены на рисунке в виде кривых зависимости выхода нитрит-иона от pH раствора в разных условиях облучения.



Зависимость выхода накопления NO_2^--иона в водных растворах аммиака от pH раствора: 0,15 *M* аммиак в растворе: *1* — насыщенном N_2, *2* — O_2; 1 *M* $NaNO_3$: *3* — насыщенном O_2, *4* — N_2; 0,15 *M* аммиака, 09 *M* $NaNO_3$: *5* — насыщенном O_2, *6* — N_2

При облучении растворов аммиака, насыщенных аргоном или азотом (без примеси кислорода), окисления аммиака не происходит (кривая *1* рисунка). В растворах NH_3, насыщенных кислородом, наблюдается окисление аммиака с выходом процесса от 0,8 до 1,4 молекул 100 eV в зависимости от pH среды (от 7 до 14 соответственно, кривая *2*), что согласуется с данными Рига, Скулса и Вейса [1].

Введение нитрат-ионов в водный раствор аммиака повышает общий выход нитрит-ионов (кривые *5* и *6*). При pH = 8,3 ÷ 9,1 и 13÷14 общий выход NO_2^- несколько превышает сумму выходов NO_2^--иона в растворах одного нитрата (кривые *3* и *4*) и аммиака (кривая *2*).

Как видно из рисунка (кривые *3*—*6*), в пределах значений pH раствора от 7,5 до 10,5—11 природа насыщающего раствор газа не влияет на выход NO_2^-. Дальнейшее увеличение pH вызывает снижение выхода накопления NO_2^- в растворах в присутствии кислорода (кривые *3*, *5*). Разница в значениях выхода нитрит-иона в растворах нитрата натрия с аммиаком и без NH_3, насыщенных кислородом, сохраняется постоянной и равна приблизительно выходу окисления аммиака в растворах его (1,3 *M*/100 eV, кривая *2*).

Из изложенного можно сделать вывод, что молекулярный кислород, находящийся в растворе, непосредственного участия в окислении аммиака не принимает, а выступает лишь в качестве акцептора H-атомов, подобно нитрат-иону, сенсибилизируя реакцию окисления аммиака. Влияние O_2 на выход NO_2^-, проявляющееся при высоких значениях pH, связано с его ингибирующим действием на восстановление нитрат-иона [3], что легко видеть из сравнения кривых *3* и *5*.

Таким образом, основной процесс окисления аммиака в данной системе связан с его взаимодействием с OH-радикалами. Это подтверждается тем фактом, что при введении в насыщенный кислородом раствор NH_3 более энергичного сопряженного акцептора OH-радикалов, глюкозы и глицерина (0,01 *M*) удается полностью защитить

ммиак от окисления. Следует отметить, что выход NO_2^--иона при облучении раствора итрата натрия (1 *M*) и глицерина (0,001 *M*) при pH = 14 достигает величины 10,5—11 *г-экв*/100 eV [3]. В случае применения нитрат-иона и NH_3, в качестве сопряженных кцепторов H- и OH-радикалов, выход нитрит-иона превышает 12,5 *г-экв*/100 eV. величение выхода NO^--иона в этих условиях облучения на 2,5—2 *г-экв*/100 eV объясняется дополнительным появлением NO_2^--ионов за счет окисления NH_3 OH-радикаами. Наличие максимума в кривой зависимости выхода NO_2^- от pH раствора (кривая *6*) интервале pH 8,3—9,2 требует дополнительных исследований для объяснения. Можно редположить, что возникновение его связано с взаимодействием промежуточных проуктов восстановления нитрата и окисления аммиака, наиболее эффективным при их значениях pH.

Окисление аммиака в присутствии нитрат-ионов, очевидно, протекает суммарно о схеме:

$$9OH + 1{,}5NH_3 + 1{,}5OH^- = 1{,}5NO_2^- + 7{,}5H_2O,$$

сли предположить, что промежуточные продукты окисления аммиака существуют лительное время. Восстановительная компонента радиолиза воды связывается по равнению:

$$9H + 4{,}5NO_3^- = 4{,}5NO_2^- + 4{,}5H_2O.$$

Авторы приносят глубокую благодарность М. А. Проскурнину за обсуждение результатов данной работы.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
9.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Rigg, G. Scholes, J. Weiss, J. Chem. Soc., 4, 3034, 1952.
2. В. Д. Орехов, А. И. Чернова, и М. А. Проскурнин, Сб. работ по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 91.
3. В. А. Шарпатый, В. Д. Орехов и М. А. Проскурнин, Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 45.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 7

ЗАВИСИМОСТЬ КВАНТОВОГО ВЫХОДА РЕАКЦИИ ФОТОХЛОРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ИЗЛУЧЕНИЯ

Т. Н. Плиев

Квантовый выход реакции фотохлорирования бензола в жидкой фазе зависит от многих физико-химических факторов. Главными из них являются: длина волны и интенсивность излучения, температура, концентрация хлора в реакционном растворе, примеси, глубина хлорирования. В настоящей статье приводятся результаты исследования квантового выхода реакции фотохлорирования бензола в жидкой фазе в зависимости от длины волны излучения. Впервые такая задача для двух длин волн (3130 и 3650 Å) была поставлена Нойесом и сотрудниками [1], которые определяли квантовый выход реакции фотохлорирования бензола в газовой фазе. Средние результаты получились у них соответственно 16,5 и 27. Позднее Уеда также занимался определением квантового выхода рассматриваемой реакции в жидкой фазе [2]. Значения квантового выхода в видимой области по данным [2] колеблются в пределах 1,2—1,5.

Квантовый выход определялся нами при следующих длинах волн излучения: 3130, 3650, 4050, 4360, 5460 и 5780 Å. Для определения абсолютной энергии был принят отградуированный селеновый фотоэлемент с предварительно измеренной абсолютной спектральной чувствительностью. Измерение спектральной чувствительности фотоэлемента было произведено на спектрофотометре СФ-4.

Кварцевый реактор имел следующие размеры: наружный и внутренний диаметры соответственно 17 и 15 *мм*, длина 80 *мм*, объем 14,13 *см*^{3}, площадь поперечного сечения 1,76 *см*^{2}. Площадь фотоэлемента, воспринимавшая энергию, составляла 3 *см*^{2}. Таким образом, сблизив фотоэлемент и кварцевый реактор до соприкосновения, можно было измерить всю энергию, которая проходила через реактор, так как диаметр реактора был меньше диаметра воспринимающей поверхности фотоэлемента. Передний торец цилиндрического кварцевого реактора непосредственно соприкасался с диафрагмой, отверстие которой равнялось внутреннему диаметру реактора (15 *мм*).

Перед отверстием диафрагмы помещался светофильтр, выделявший соответствующую длину волны из общего излучения ртутной лампы ПРК-2. При этом для увеличения интенсивности монохроматических излучений, при которых производилось фотохлорирование, применялся конденсор.

Для исключения возможности рассеяния света через боковую поверхность цилиндрического реактора, последняя была покрыта (снаружи) алюминиевым зеркалом методом вакуумного распыления. Количество поглощенной энергии определялось по разности двух измерений. Первое измерение проводилось с реактором, в котором помещался чистый бензол. Второе измерение осуществлялось во время реакции.

Условия фотохлорирования при определении квантового выхода: а) бензол предварительно насыщался газообразным хлором до 10%-ного содержания; при проведении опыта кварцевый реактор заполнялся этим раствором; б) продолжительность хлорирования составляла 35 мин., температура 25° С.

После окончания реакции избыток бензола отгонялся под вакуумом, а продукт тщательно высушивался и взвешивался. Определение α-, β-, γ-, δ- и ε-изомеров 1,2, 3,4,5,6-гексахлорциклогексана проводилось методом инфракрасной спектроскопии [3]; α- и γ-изомеры определялись также хроматографическим методом. Содержание суммы указанных изомеров гексахлорциклогексана колебалось в пределах 90—98%, в зависимости от длины волны излучения. Остальная часть технического продукта в основном состояла из изомеров гексахлорциклогексана другого ряда (а также из η-изомера ряда 1,2,3,4,5,6) и изомеров гептахлорциклогексана. Однако при определении квантового выхода весь технический продукт относился к $C_6H_6Cl_6$, и соответственно производился расчет числа образовавшихся молекул.

В таблице приводятся полученные результаты по определению квантового выхода. Значение квантового выхода при каждой длине волны было определено три раза. В таблице помещены средние из этих результатов; при этом абсолютные отклонения квантовых выходов от средних значений составляли 1—2%.

Приведенные значения квантового выхода не совпадают с данными [2]. Это объясняется сложной зависимостью квантового выхода реакции фотохлорирования бензола от различных физико-химических факторов, перечисленных выше. В настоящее

Квантовый выход реакции фотохлорирования бензола в зависимости от длины волны излучения

Длина волны излучения, Å	Температура хлорирования, °C	Продолжительность хлорирования, мин.	Выход $C_6H_6Cl_6$, *г*	Число образовавшихся молекул $C_6H_6Cl_6 \times 10^{24}$	Энергия, прошед. через редактор с чистым бензолом, *эрг* × 10^8	Энергия, прошед. через реактор во время реакции, *эрг* × 10^8	Общая поглощенная энергия, *эрг* × 10^8	Число поглощенных квантов, $h\nu \times 10^{20}$	Квантовый выход
3130	25	35	1,80	3,725	4,681	0,425	4,256	0,67	55,0
3650	25	35	2,30	4,760	6,166	0,560	5,606	1,03	46,0
4050	25	35	1,10	2,276	5,440	0,829	4,611	0,94	24,0
4360	25	35	1,78	3,684	5,570	1,104	4,466	0,98	37,5
5460	25	35	1,30	3,690	21,400	6,335	15,065	4,14	6,5
5780	25	35	0	0	—	—	—	—	0

ремя нами продолжается изучение влияния температуры, интенсивности света, глубины хлорирования реакционного раствора и концентрации хлора на квантовый выход. Полученные предварительные данные показывают, что квантовый выход реакции фотохлорирования бензола сильно зависит от концентрации хлора.

Таким образом на основе проведенного исследования можно сделать следующие выводы: 1) Известный цепной механизм реакции фотохлорирования бензола подтверждается и для длин волн излучения 3130, 3650, 4050, 4360 и 5460 Å. 2) Из всех использованных длин волн реакция идет наиболее интенсивно при $\lambda = 3130$ Å и наименее интенсивно при $\lambda = 5460$ Å, которой соответствует минимальная длина цепи. При $\lambda = 5780$ Å не происходит фотохлорирования бензола.

Автор выражает сердечную благодарность акад. А. Н. Теренину и Г. А. Коруновскому за просмотр статьи и сделанные замечания.

Якутский государственный университет

Поступила 22.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Smith, W. Noyes, E. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 55, 4444, 1933.
2. K. Ueda, Botyu Kagaku, 15, 149, 1950.
3. Т.Н. Плиев, Уч. зап. Якутск. гос. уни-та, 1, 48, 1957.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 7

МЕТОД РАСЧЕТА ЭФФУЗИОННЫХ ОПЫТОВ В СЛУЧАЕ ДИССОЦИАЦИИ ПРОДУКТОВ ИСПАРЕНИЯ

В. А. Медведев

Эффузионные измерения — один из основных методов определения давления насыщенных паров и теплот сублимации. Во многих случаях, помимо основных продуктов испарения, в парах присутствуют также продукты диссоциации. При невысоких степенях диссоциации учет продуктов диссоциации не приводит к существенным изменениям теплот сублимации. Однако в некоторых случаях влияние диссоциации становится значительным; кроме того, в таких случаях эффузионные измерения могут быть использованы для вычисления теплот диссоциации. Поэтому разработка метода расчета эффузионных опытов с учетом диссоциации продуктов испарения представляет определенный интерес. Накопленные за последние годы данные по термодинамическим свойствам веществ позволяют в ряде случаев провести такие расчеты.

Как известно [1], скорость истечения и количество газа, истекающего через малое отверстие, определяются уравнениями:

$$v = kP\frac{1}{\sqrt{MT}}, \tag{1}$$

$$G = ktP\sqrt{\frac{M}{T}}, \tag{2}$$

где v — скорость истечения в молях за 1 сек. через 1 *см*²; k — коэффициент, зависящий от геометрических параметров эффузионного сосуда; P — давление (*атм*); M — молекулярный вес истекающего вещества; T — температура в °K; G — количество вещества (в граммах), истекающее через 1 *см*² за время t(сек.).

Пусть при испарении вещества $AB_{тв} \rightleftarrows AB_{газ}$ в эффузионном сосуде имеет место диссоциация

$$AB_{газ} \rightleftarrows A_{газ} + B_{газ},$$

тогда, поскольку P_{AB} зависит только от температуры и не зависит от степени диссоциации, то и v_{AB} будет зависеть только от температуры. Скорости истечения продуктов диссоциации A и B определяются их парциальными давлениями и молекулярными (или атомными) весами.

Легко показать, что в случае равновесия $v_A = v_B$, и поэтому соотношение между парциальными давлениями продуктов диссоциации в сосуде будет равно:

$$\frac{p_A}{p_B} = \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}. \tag{3}$$

В случае диссоциации по уравнению $A_nB_m \rightleftarrows nA + mB$ это выражение принимает вид

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{n}{m}\sqrt{\frac{M_A}{M_B}}. \tag{4}$$

Это уравнение было использовано в работе Бревера и Сирси [2]. Парциальные давления продуктов диссоциации связаны уравнениями:

$$p_A p_B = k_1 p_{AB} = K. \tag{5}$$

Уравнения (4) и (5) позволяют вычислить значение парциальных давлений продуктов диссоциации, если известна константа диссоциации K. Далее по уравнению (2) может быть вычислено количество продуктов диссоциации, осевших на мишени. Если это количество вычесть из общего количества вещества, осевшего на мишени, то разность будет равна количеству вещества, осевшему на мишени вследствие испускания

з сосуда одних только недиссоциированных молекул. Подстановка этой величины уравнение (2) позволяет вычислить давление пара вещества AB с поправкой на его иссоциацию. Аналогичным способом можно решить и обратную задачу: вычисление нергии диссоциации продуктов испарения, если известна теплота сублимации.

При помощи вышеприведенной схемы могут быть пересчитаны опыты Бревера и ирси [2] по измерению упругости паров окиси алюминия. При обработке экспериентальных данных авторы [2] предполагали, что продуктами испарения окиси алюиния являются AlO и O и вычислили D_{298}(AlO) = 138 *ккал/моль*, что соответствует D_0(AlO) = 136,8 *ккал*. Однако расчеты показывают, что в условиях опытов (темперауpa 2300—2600° K, давление 10^{-4}—10^{-5} *атм*) в состав продуктов испарения должны ходить также значительные количества Al_2O_3. При проведении расчетов были испольованы те же значения термодинамических свойств газообразных соединений алюмиия, что и в работе Л. В. Гурвича и И. В. Вейц [3]. Термодинамические функции окиси люминия в конденсированном состоянии вычисляли при помощи значений теплоемости, полученных в работах [4] и [5].

Результаты расчетов опытов Бревера и Сирси [2]

D_0 (AlO)	$\Delta H^\circ_{0 субл} Al_2O_3$	n	$p_{Al_2O_3} \cdot 10^6$	$p_{AlO} \cdot 10^6$	$p_O \cdot 10^6$
138	180±3	5	1,3	8,4	2,6
137	178±2,5	2	2,3	7,3	2,2
136	177±3	1	3,0	6,3	1,9
134	176±3	1	4,3	4,7	1,4

В таблице приведены результаты расчетов. Для энергии диссоциации AlO мы принимали величину 137 ± 4 *ккал*, как это было найдено в работе [3], а также несколько близких к ней значений. Во второй графе таблицы приведено значение теплоты сублимации окиси алюминия, соответствующее принятой D_0 (AlO). При высоких значениях D_0 (AlO) в некоторых опытах вычисляемые количества алюминия, осевшего на мишени вследствие испарения из сосуда одного только AlO, оказывались больше найденных экспериментально общих количеств испарившегося алюминия. Число таких выпавших опытов n приведено в третьей графе (общее число опытов 11). Чтобы дать представление о составе смеси в сосуде и о его зависимости от принимаемого при выполнении расчета значения D_0 (AlO), в четвертой, пятой и шестой графах даны парциальные давления Al_2O_3, AlO и O в *атм* в опыте при 2325°. Парциальные давления молекулярного кислорода и Al_2O во всех опытах составляли сравнительно малую величину и поэтому не приводятся в таблице.

Расчет при D_0 (AlO) = 137 *ккал* приводит к значению теплоты сублимации окиси алюминия 178 *ккал/моль*.

Академия наук СССР
Институт горючих ископаемых
Минск

Поступила
3.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Дэшман, Научные основы вакуумной техники, Москва, 1950.
2. L. Brewer, A. W. Searcy, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5308, 1951.
3. Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, Труды XI совещания по спектроскопии, Изв. АН СССР, сер. физ. (в печати)
4. D. C. Ginnings, G. T. Furukawa, J. Amer. Chem. Soc., 75, 522, 1953.
5. K. K. Kelly, Bull. Bur. Mines, № 476, 1949.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 7

О «СТРУКТУРНОЙ ДИФФУЗИИ» ЖИДКОСТЕЙ

И. З. Фишер

Принс ввел в молекулярную физику понятие структурной диффузии жидкостей [1, 2], которое стало затем часто использоваться [3—6]. Согласно Принсу радиальная функция распределения $g(r)$ любой одноатомной жидкости может быть получена из аналогичной функции для соответствующего кристалла путем размазывания ее пиков по диффузионному закону: $\overline{(\Delta r_n)^2} = 6\,Dr_n$, где r_n — расстояние от центрального атома до n-го пика $g(r)$ в кристалле, $\overline{(\Delta r_n)^2}$ — квадратичная ширина n-го пика, D — коэффициент структурной диффузии. В настоящей статье мы хотим обратить внимание на одно обстоятельство, лишающее эту теорию теоретической ценности.

В теориях обычной диффузии, броуновского движения и аналогичных вероятностных процессов всегда существуют две шкалы времени: микроскопическая, с единицей времени τ, определяющей время корреляции микропроцессов, лежащих в основе рассматриваемого явления, и макроскопическая, единица времени которой много больше τ. Именно в последней шкале времени для таких процессов справедливо уравнение Фоккера—Планка [7, 8], и верен простой закон $\overline{(\Delta r_n)^2} = 6Dt$. В микроскопической же шкале времени закон $\overline{(\Delta r_n)^2} = f(t)$ очень сложен, зависит от начальных условий, различен для разных процессов и только при $t \gg \tau$ переходит в $f(t) = 6\,Dt$ [8].

Общие идеи, приводящие к структурной диффузии жидкостей, те же, что и в случае обычной диффузии, броуновского движения и т. д. [3], только роль времени теперь играет расстояние между атомами жидкости. Поэтому и здесь должны быть две шкалы длин с различными законами для $\overline{(\Delta r_n)^2} = f(r_n)$ (если такой закон вообще существует), и предположение Принса $f(r_n) = \sigma Dr_n$ может относиться только к макроскопической шкале. Но задача об определении радиальной функции распределения в жидкости $g(r)$ по самому своему смыслу с самого начала относится к микроскопической шкале длин с естественной единицей длины, равной атомному диаметру r_0. Поэтому допущение Принса $f(r_n) = 6Dr_n$ может быть верно лишь асимптотически при $r_n \gg r_0$.

Сказанное легко проиллюстрировать примером. Точная «радиальная» функция распределения частиц-шариков диаметра a в одномерной задаче равна [3] $g(x) = 0$ при $x < a$ и

$$g(x) = l\sum_{(n)} \frac{(x - an)^{n-1}}{(l - a)^n (n - 1)!} \exp\left(-\frac{x - an}{l - a}\right) \tag{1}$$

при $x > a$, где l — средняя длина, приходящаяся на одну частицу, и суммирование распространяется на все члены с $x > an$ $(n = 1, 2, \ldots)$. Каждое слагаемое под знаком суммы изображает отдельный пик $g(x)$, и его максимум приходится в точке $x_n = a + (n - 1)\,l$. Для квадратичной ширины n-го пика легко получаем

$$\overline{(\Delta x_n)^2} = \frac{(l - a)^2}{l}\,(x_n + 2l - a). \tag{2}$$

Если $x_n \gg 2l - a$, то мы действительно получаем диффузионный закон

$$\overline{(\Delta x_n)^2} = 2Dx_n; \quad D = (l - a)^2/2l. \tag{3}$$

Для его справедливости из $x_n = a + (n - 1)\,l \gg 2l - a$ получаем условие

$$n \gg 1 + 2\frac{l - a}{l}, \tag{4}$$

так что теория Принса в одномерном случае действительно справедлива, но лишь для пиков $g(x)$ с большими номерами.

Возвращаясь к реальным жидкостям, следует напомнить, что на опыте наблюдается не более двух или трех пиков $g(r)$, и дальше следует сплошной фон $g(r) = 1$ [9]. Так как к нескольким первым пикам $g(r)$ диффузионный закон Принса наверное еще не применим, а дальнейшие пики ненаблюдаемы, то теория структурной диффузии оказывается беспредметной, а расчетные работы по конструированию $g(r)$ при помощи этой теории — теоретически необоснованными. Можно добавить, что если бы даже существовала возможность выделить из сплошного фона $g(r) = 1$ отдельные составляющие этот фон пики (считая, что это имело бы физический смысл), то теория структурной диффузии мало выиграла бы, так как микроструктура и термодинамика жидкости определяются как раз ближним участком $g(r)$, к которому эта теория не применима.

Белорусский государственный университет
Минск

Поступила
23.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. G. A. Prins, Naturwissenschaften, **19**, 435, 1931.
2. G. A. Prins, H. Peterson, Physica, **3**, 147, 1936.
3. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей. Изд-во АН СССР, 1949.
4. А. Е. Глауберман, Ж. экспер. и теор. физики, **22**, 249, 1952.
5. А. Е. Глауберман и В. П. Цветков, Докл. АН СССР, **106**, 623, 1956.
6. А. И. Губанов, Ж. техн. физики, **27**, 2510, 1957.
7. М. А. Леонтович, Статистическая физика, ГИТТЛ, 1944.
8. С. Чандрасекар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, ИИЛ, 1947.
9. Н. Гингрич, Успехи химии, **15**, 297, 1946.

СОДЕРЖАНИЕ

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссия

Письма в редакцию

CONTENTS

Experimental Methods and Techniques

Discussion

Communications to the Editor

ИСПРАВЛЕНИЯ К СТАТЬЯМ

А. В. Воронова

«О ПРИБЛИЖЕННОМ РЕШЕНИИ НЕКОТОРЫХ УРАВНЕНИЙ ВЫСШИХ СТЕПЕНЕЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ РАСЧЕТЕ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ I. НОМОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД»

Журнал физической химии, 31, вып. 7, стр. 1643—1649, 1957 г.

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
1644	11 снизу, формула (13)	$\alpha = \frac{X}{1 + n - nX}$	$\alpha = \frac{X}{X + n - nX}$
1648	11 сверху	$\alpha = \frac{X}{1 + n - nX} = \frac{0{,}794}{1 + 5 - 5 \cdot 0{,}794} = 0{,}391 = 39{,}1\%.$	$\alpha = \frac{X}{X + n - nX} = \frac{0{,}794}{0{,}794 + 5 - 5 \cdot 0{,}794} = 0{,}435 = 43{,}5\%.$

В. М. Татевского

«ЗАКОНОМЕРНОСТИ В СТРОЕНИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛКАНОВ»

Журнал физической химии 32, вып. 6, стр. 1230, 1958 г.

Литература 9

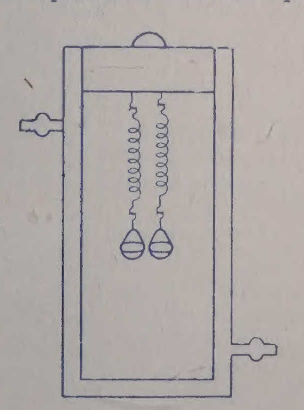
Напечатано	Должно быть
Jaylor	Taylor
Koossim	Rossini
Iowin	Journ.
4B	413

С. А. Павловой и И. Т. Твердохлебовой

«ОБ ИЗОПИЕСТИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНЕЧИСЛЕННОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА»

Журнал физической химии 32, вып. 6, стр. 1315.

На стр. 1315 правильное положение рис. 3 такое



Т 07839 Подписано к печати 29/VII 1958 г. Печ. л. 21,23+1 вкл. Уч.-изд. л. 23,2
Формат бумаги 70×108 1/16. Бум. л. 7 3/4 Зак. 642 Тираж 3575 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Контора «Академкнига»

В ближайшее время в Издательстве Академии наук СССР в серии «Классики науки» выходит в свет книга —

Менделеев Д. И. **Периодический закон.**

Редакция, статья и примечания Б. М. Кедрова, 41 л. Ц. 30 р. 70 к.

Книга содержит классические работы Д. И. Менделеева по периодическому закону, фрагменты из восьми изданий важнейшего произведения Менделеева —«Основы химии» и некоторых других его произведений, а также статьи и рефераты сообщений, в которых затрагиваются вопросы, связанные с историей открытия и разработки периодического закона.

Издание снабжено обзорной статьей редактора, примечаниями, указателями и хронологическим перечнем трудов Д. И. Менделеева, посвященных периодическому закону.

Поступили в продажу новые книги по химии:

Изотопы в катализе. Проблемы кинетики и катализа. (Институт физической химии). 1957. 443 стр., 2 вкл. Ц. 24 р. 70 к.

Новые методы физико-химических исследований. Сборник 2. (Труды Института физической химии. Вып. 6). 1957. 202 стр., 1 вкл. Ц. 11 р. 65 к.

Пархоменко В. Е. **Д. И. Менделеев и русское нефтяное дело** (Институт истории естествознания и техники). 1957. 267 стр. Ц. 18 р.

Самойлов О. Я. **Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов** (Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова). 1957. 182 стр. Ц. 6 р. 30 к.

Фигуровский Н. А. и Соловьев Ю. И. **Николай Николаевич Зинин.** Биографический очерк (Институт истории естествознания и техники). 1957. 216 стр. Ц. 5 р.

Н. Н. Зинин (1812—1880)— **основатель русской школы химиков-органиков.**

Шатенштейн А. И. и др. **Изотопный анализ воды.** 2-е изд. 1957. 236 стр., 1 вкл. Ц. 14 р.

ГОТОВЯТСЯ К ПЕЧАТИ СЛЕДУЮЩИЕ КНИГИ:

Гесс Г. И. **Термохимические исследования** (Серия «Классики науки»). 8,5 л. Ц. 7 р.

Кондратьев В. Н., акад. **Кинетика химических газовых реакций** (Институт химической физики). 55 л. Ц. 40 р.

Монография, обобщающая современное состояние химической кинетики и подводящая итоги отдельным направлениям этой актуальной области химической науки.

Менделеев Д. И. **Растворы** (Серия «Классики науки»). 43 л. Ц. 23 р. 30 к.

Соловьев Ю. И. **История учения о растворах** (Институт истории естествознания и техники). 30 л. Ц. 23 р.

В книге систематизирован и обобщен огромный фактический материал, раскрывающий основные направления учения о растворах с конца XVIII в. до 30-х гг. XX в.

Книги продаются в магазинах «Академкнига»: Москва, ул. Горького, 6; Ленинград, Литейный проспект, 57; Свердловск, ул. Белинского, 71-в; Киев, ул. Ленина, 42; Харьков, Горяиновский пер., 4/6; Алма-Ата, ул. Фурманова, 129; Ташкент, ул. К. Маркса, 29; Баку, ул. Джапаридзе, 13

Там же принимаются заказы на печатающиеся книги.

ИНОГОРОДНИМ ЗАКАЗЧИКАМ КНИГИ ВЫСЫЛАЮТСЯ ПО ПОЧТЕ НАЛОЖЕННЫМ ПЛАТЕЖОМ

ЗАКАЗЫ НАПРАВЛЯТЬ В КОНТОРУ „АКАДЕМКНИГА": МОСКВА, К-12, УЛ. КУЙБЫШЕВА, 8, А ТАКЖЕ В БЛИЖАЙШИЙ ИЗ УКАЗАННЫХ МАГАЗИНОВ